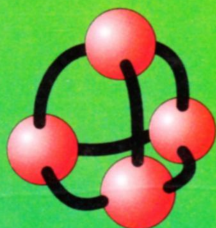
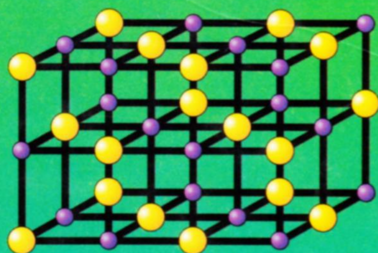
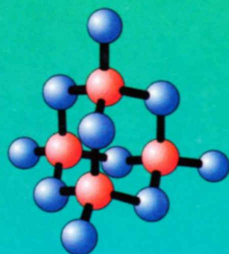
RIMANTAS RAUDONIS

BENDROJI CHEMIJA







12

RIMANTAS RAUDONIS

BENDROJI CHEMIJA

VADOVĖLIS XII KLASEI



KAUNAS „ŠVIESA" 1998

UDK 54(075.3)
Ra258

Dailininkas ELVIS ZOVĖ

Redaktorė RIMA JUOZAITIENĖ

Lietuvos Respublikos švietimo ir mokslo ministerijos leista naudoti
1998 04 24, Nr. 117

Vadovėlis išleistas Lietuvos Respublikos švietimo ir mokslo ministerijos lėšomis

ISBN 5-430-02504-6

TURINYS

Pratarmė

Šis vadovėlis yra skirtas ankstesnėse klasėse įgytoms chemijos žinioms apibendrinti ir pagilinti. Jis padės pasirengti baigiamiesiems ir stojamiesiems egzaminams. Mokiniams, kurie nelaikys chemijos egzaminų ir turi tik po vieną chemijos pamoką per savaitę, skirti pirmieji du vadovėlio skyriai. Juose kartojami svarbiausi dėsningumai. Kiti skyriai yra tiems, kurie ruošiasi egzaminams ir mokosi chemijos pagal išplėstines arba tikslines programas. Kiekvienas vadovėlio skyrius yra gana atskiras, todėl mokytojas, atsižvelgdamas į pamokų skaičių ir mokinių pasirengimą, gali spręsti, kurį nagrinėti. Smulkiu šriftu parašytos teksto dalys ir žvaigždutėmis pažymėti poskyriai yra skirti tik toms mokykloms, kuriose dėstomas sustiprintas chemijos kursas.

Vadovėlio medžiagą papildo du pratybų sąsiuviniai. Papildomos medžiagos galite gauti ir kompiuteriniais tinklais, surinkę Vilniaus universiteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedros serverio adresą:

http://bnch.chf.vu.lt/studijos/chb211.

Nuoširdžiai dėkoju su vadovėlio rankraščiu susipažinusiems ir daug vertingų pasiūlymų davusiems prof. E. Butkui, prof. G. Dieniui, mokytojai A. Stonkienei ir mokytojai G. Banevičienei.

Būčiau labai dėkingas, jeigu vadovėlio skaitytojai parašytų apie savo pastebėtus trūkumus, pateiktų pastabų ir pasiūlymų. Rašykite elektroninio pašto adresu:

rimas.raudonis@chf.vu.lt arba „Šviesos“ leidyklai.

I. SVARBIAUSIŲ SAVOKŲ IR UŽDAVINIŲ KARTOJIMAS

1. Molis

Iš septynių pagrindinių tarptautinės vienetų sistemos (SI) vienetų pats paslaptingiausias yra **molis**. Su kitais matavimo vienetais daugiau arba mažiau susiduriame net ir buityje, tad dėl jų naudojimo didelių problemų nekyla. Matavimo vienetas *molis* kasdieniniame gyvenime nenaudojamas, todėl atrodo šiek tiek slėpiningas. Jūs molio sąvoką vartojate jau nuo VIII klasės, bet dėl šios sąvokos svarbos verta dar sykį pakartoti, kas tai yra. Molio sąvoka yra labai panaši į tuzino sąvoką (pastaroji, beje, retai benaudojama).

Ką vadiname tuzinu? Tai 12 bet kokių objektų, pavyzdžiui:

12 pieštukų sudaro 1 tuziną pieštukų (12 : 12 = 1);
24 obuoliai sudaro 2 tuzinus obuolių (24 : 12 = 2);
30 sąsiuvinių sudaro 2,5 tuzino sąsiuvinių (30 : 12 = 2,5).

Tuzinas yra ne šiaip sau skaičius 12. Drabužinėje gavę numeriuką, ant kurio parašytas skaičius 12, negalite pritaikyti tuzino sąvokos — čia tik eilės numeris, bet ne kiekio matas. Tačiau nusipirkę 12 žetonų lošimo aparatui galite drąsiai sakyti: „Aš turiu tuziną žetonų“. Tuzinas yra kiekio matas. Atkreipkite dėmesį, kad po žodžio *tuzinas* reikia nurodyti **ko** tuzinas. Galima sakyti „Turiu 4 tuzinus smeigtukų“, o pasakę „Turiu 4 tuzinus“ sulauksite klausimo — ko? Tuzinais skaičiuojame gana didelius objektus. Smulkesnių objektų kiekiui nurodyti naudojamas stambesnis kiekio matas — kapa (60 objektų). Chemijoje susiduriame su ypač mažais objektais — molekulėmis, jonais, atomais, radikalais ir t. t. Jų kiekis matuojamas dar stambesniais kiekio vienetais — moliais ($6{,}0223 \cdot 10^{23}$ objektų).

Taigi į klausimą, ką vadiname moliu, galite atsakyti:

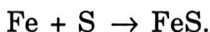
Moliu vadiname $6{,}0223 \cdot 10^{23}$ bet kokių objektų.

Stambesnius objektus vertinti moliais nėra prasmės, nes nerasime nė vieno plika akimi matomo objekto, kurio kiekį Žemėje galėtume skaičiuoti moliais. Skaičius $6{,}0223 \cdot 10^{23}$ yra nepaprastai didelis. Jis vadinamas **Avogadro skaičiumi**, arba Avogadro konstanta, tuo pagerbiant italų mokslininko Amadėjo Avogadro darbus apie dujų molekulių skaičiaus priklausomybę nuo dujų tūrio. Paprastai Avogadro skaičių, spręsdami uždavi-

nius, apvalinsime iki $6 \cdot 10^{23}$. Oficialus molio apibrėžimas skiriasi nuo mūsų ką tik suformuluoto. Bet praktikoje mūsų apibrėžimas priimtinas ir nesumenkina pačios molio sąvokos.

Kada vartojami tokie matavimo vienetai, kaip molis ir tuzinas? Tada, kai mus domina ne objektų masė, ilgis ar tūris, o *objektų skaičius*. Tarkime, jūs pavasarį, apžiūrėję medinį sodo namelį, pastebėjote, kad reikėtų pakeisti 16 lentų. Kiekvienai lentai prikalti reikia 6 vinių. Vadinasi, jums reikia $16 \cdot 6 = 96$ vinių. Jūsų visiškai nedomina vinių masė. Bet įsivaizduokite, kaip sureaguotų pardavėjas, jeigu paprašytumėte parduoti 96 vinis. Laimei, užuot skaičiavus, galima pasverti. Jeigu kiekviena vinis sveria 5 g, tai jums reikia $96 \cdot 5 = 480$ g vinių. Mūsų pavyzdyje masė yra tik pagalbinis dydis, padedantis objektų skaičiavimą pakeisti svėrimu. Dar kebliau būtų suskaičiuoti smilteles kibire smilčių. Bet jeigu viena smiltelė vidutiniškai sveria 0,00001 g, o kibiras smilčių — 20 kg, tai 20 000 g : 0,00001 g = 2 000 000 000 = $2 \cdot 10^9$ smiltelių. Vinis iš bėdos dar galėjome suskaičiuoti. O to padaryti su smiltelėmis būtų tiesiog neįmanoma. Smulkius daiktus daug lengviau suskaičiuoti sveriant.

Cheminėse reakcijose dalyvauja ne abstrakčios masės, o konkretūs objektai. Pavyzdžiui, geležis jungiasi su siera:



$$Fe + S \rightarrow FeS.$$

Reakcijos lygtis rodo, kad vienas Fe atomas jungiasi su vienu S atomu. Vadinasi, medžiagos visiškai sureaguos tik tada, jeigu sumaišysime *vienodą* skaičių Fe ir S atomų. Kaip tai padaryti? Ogi atomus pasverti. Bet tam reikia žinoti, koks atomų skaičiaus ir masės santykis. Štai čia naudinga molio sąvoka. Neatsitiktinai $6{,}0223 \cdot 10^{23}$ objektų buvo pavadinta moliu. Avogadro skaičius yra parinktas taip, kad elemento arba junginio vieno molio masė savo skaitine verte sutaptų su elemento arba junginio santykine mase. Periodinėje elementų lentelėje nurodyta, kad geležies santykinė atominė masė yra 56, o sieros 32. Tai reiškia, kad 1 molio (arba $6{,}0223 \cdot 10^{23}$) Fe atomų masė lygi 56 g, o 1 molio S atomų masė — 32 g.

Kadangi 56 g Fe ir 32 g S bandiniuose yra vienodai atomų, tai geležis su siera visiškai sureaguos sumaišius juos masių santykiu 56 : 32.

Dar keli pavyzdžiai:

1 Al atomo santykinė masė — 27;
$6{,}0223 \cdot 10^{23}$ Al atomų (t. y. 1 molis Al) masė — 27 g;
1 H_2O molekulės santykinė masė — 18;
$6{,}0223 \cdot 10^{23}$ H_2O molekulių (t. y. 1 molis H_2O) masė — 18 g.

Vieno medžiagos molio masė vadinama **moline mase** ir žymima M. Molinės masės matavimo vienetas yra g/mol. Žymėjimas $M(Al) = 27$ g/mol reiškia: 1 molio Al masė yra 27 g, o $M(H_2O) = 18$ g/mol reiškia: 1 molio H_2O masė yra 18 g.

Sprendžiant uždavinius, reikalingos trys **medžiagos kiekio apskaičiavimo formulės**:

$$n = \frac{m}{M}; \quad n = \frac{N}{N_A}; \quad n = \frac{V}{V_m};$$

čia n — medžiagos kiekis moliais;
m — medžiagos masė, g;
M — medžiagos molinė masė, g/mol;
N — objektų (molekulių, jonų, atomų ir kt.) skaičius (be matavimo vienetų);
N_A — Avogadro skaičius (N_A = 6,0223 · 10^{23} 1/mol);
V — tūris (dažniausiai litrais);
V_m — molinis tūris. **Moliniu tūriu** vadinamas 1 molio medžiagos užimamas tūris.

Trečioji formulė ypač patogi dujų medžiagos kiekiui apskaičiuoti, nes normaliomis sąlygomis[1] bet kurių dujų molinis tūris V_m = 22,4 l/mol. (Įvairių kietų ir skystų medžiagų moliniai tūriai yra skirtingi.)

Mokantis tiksliųjų mokslų, labai svarbu spręsti uždavinius. Tai padeda pagilinti įgytas teorines žinias. Perskaitę uždavinio sąlygą, pirmiausia turite aiškiai suprasti, *kas yra duota ir ką reikia surasti*. Pravartu užrašyti sutrumpintą sąlygą. Pažymėkite kiekvieną duotą ir ieškomą dydį atitinkama raide (masę — m, tūrį — V ir t. t.). Nepulkite strimgalviais dauginti ar dalyti pirmų pasitaikiusių skaičių. Apmąstykite, kokie dėsningumai, formulės tinka pradiniams ir ieškomiesiems dydžiams. Labai naudinga sudaryti uždavinio sąlygą iliustruojančius piešinius, schemas, pažymint juose įvairių dydžių tarpusavio ryšius. Atkreipkite dėmesį į matavimo vienetus. Prie skaičiaus visada *nurodykite matavimo vienetus*. Atliekant veiksmus, matavimo vienetai turi būti tinkamai prastinami. Jeigu jums reikėjo apskaičiuoti masę, o suprastinus vienetus lieka tarkim litrai, akivaizdu, kad spręsdami padarėte klaidą. Matavimo vienetų prastinimas padeda išvengti klaidų. Pirmiausia pakartosime pačius paprasčiausius chemijos uždavinius, kuriems spręsti pakanka trijų anksčiau nagrinėtų medžiagos kiekio formulių.

1 pavyzdys. Vandens bandinio masė — 4,5 g. Apskaičiuokite vandens kiekį moliais.
Duota: $m(H_2O)$ = 4,5 g.
Rasti: $n(H_2O)$.

---

[1]Normaliomis sąlygomis susitarta laikyti, kad slėgis — 1 atm (tai atitinka 101325 Pa arba 760 mm Hg), temperatūra — 273,15 K, arba 0°C. Norėdami nurodyti, kad matavimai buvo atlikti normaliomis sąlygomis, vartosime trumpinį „n. s.“

Sprendimo metmenys. Taikysime formulę $n = m/M$. Atsakymą gausime tinkamai į formulę įrašę dydžius.

Sprendimas. Apskaičiuojame vandens santykinę molekulinę masę M_r.

$M_r(H_2O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18$

Vadinasi, vandens molinė masė $M(H_2O) = 18$ g/mol.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4{,}5\,\text{g}}{18\,\text{g/mol}} = 0{,}25 \text{ mol } H_2O$$

Atsakymas: 0,25 molio H_2O.

2 pavyzdys. Apskaičiuokite metanolio molekulių skaičių 3,2 g metanolio bandinyje.

Duota: $m(CH_3OH) = 3{,}2$ g.

Rasti: $N(CH_3OH)$.

Sprendimo metmenys. Duotas dydis (masė) gali būti perskaičiuotas kiekiu moliais ($n = m/M$). Ieškomas dydis (molekulių skaičius) susijęs su kiekiu moliais pagal formulę $n = N/N_A$. Galimi du sprendimo būdai: 1) pagal pirmąją formulę apskaičiuoti metanolio kiekį moliais, kurį įsirašę į antrąją formulę galėsime apskaičiuoti molekulių skaičių N; 2) galime prie vienos formulės prijungti kitą, tada gausime naują formulę $m/M = N/N_A$, tiesiogiai susiejančią pradinį duomenį su ieškomuoju. Sprendimo planą galima pavaizduoti diagrama, kurioje virš rodyklių užrašytos reikalingos formulės.

$$m(CH_3OH) \xrightarrow{n = m/M} n(CH_3OH) \xrightarrow{n = N/N_A} N(CH_3OH)$$

Sprendimas.

$M_r(CH_3OH) = 32$; $M(CH_3OH) = 32$ g/mol

1 būdas

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3{,}2\,\text{g}}{32\,\text{g/mol}} = 0{,}10 \text{ mol } CH_3OH$$

$N = n \cdot N_A = 0{,}10 \text{ mol} \cdot 6{,}0 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} = 6{,}0 \cdot 10^{22}$ CH_3OH molekulių

2 būdas

$m/M = N/N_A$

$N = m \cdot N_A/M = 3{,}2 \text{ g} \cdot 6{,}0 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}/32 \text{ g/mol} =$
$= 6{,}0 \cdot 10^{22}$ molekulių CH_3OH

Atsakymas: $6{,}0 \cdot 10^{22}$ metanolio molekulių.

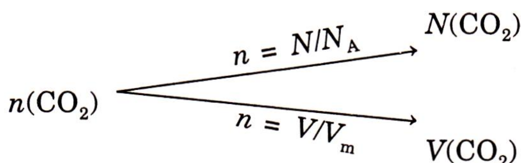
3 p a v y z d y s. Apskaičiuokite anglies(IV) oksido (CO_2) molekulių skaičių 0,15 molio CO_2 bandinyje. Kokį tūrį užima tas bandinys normaliomis sąlygomis?

Duota: $n(CO_2) = 0{,}15$ mol.

Rasti: $N(CO_2)$;

$V(CO_2)$ (n. s.).

Sprendimo metmenys. Kadangi medžiagos kiekis moliais jau žinomas, atsakymus rasime paprasčiausiai pritaikę formules $n = N/N_A$ ir $n = V/V_m$. CO_2 yra dujos, vadinasi, normaliomis sąlygomis V_m = = 22,4 l/mol.



Sprendimas.

$N = n \cdot N_A = 0{,}15$ ~~mol~~ $\cdot\, 6{,}0 \cdot 10^{23}$ 1/~~mol~~ $= 9{,}0 \cdot 10^{22}$ molekulių CO_2

$V = n \cdot V_m = 0{,}15$ ~~mol~~ $\cdot\, 22{,}4$ l/~~mol~~ $= 3{,}36$ l CO_2

Atsakymas: $9{,}0 \cdot 10^{22}$ molekulių (3,36 litrai).

Užduotys

1. Nurodykite, kokiais vienetais matuojami šie dydžiai: a) masė; b) molinė masė; c) santykinė atominė masė;
2. Bandymui reikia 0,0125 molio vario drožlių. Kiek tai atitinka gramų?
3. Kokį tūrį normaliomis sąlygomis užima $3 \cdot 10^{22}$ molekulių SO_2 dujų bandinys?
4. Apskaičiuokite 7,84 l (n. s.) vandenilio sulfido H_2S kiekį moliais ir masę gramais.

2. Tankis

Tankis (žymimas ρ) yra lygus medžiagos masės ir tūrio santykiui.

$$\rho = m/V$$

SI sistemoje masė turėtų būti reiškiama kilogramais, o tūris — kubiniais metrais, vadinasi, pagrindinis tankio matavimo vienetas — kg/m^3. Tačiau kalbant apie kietas ir skystas medžiagas, dažniausiai nurodomas tankis, išreikštas g/cm^3 arba g/ml (1 cm^3 = 1 ml), o dujoms g/dm^3 arba g/l (1 dm^3 = 1 l). Vandens tankis uždaviniuose kartais gali būti nenurodytas. 4°C temperatūroje vandens tankis yra 1 g/ml. Jeigu uždavinyje vandens tankis nenurodytas, laikoma, jog jis lygus vienetui.

1 p a v y z d y s. Kai kuriose sporto varžybose nugalėtojui įteikiamas vienas kilogramas aukso. Kambario temperatūroje aukso tankis yra 19,3 g/cm³. Apskaičiuokite, kokio dydžio būtų auksinis vieno kilogramo masės kubas (koks būtų to kubo briaunos ilgis)?

Duota: $m(\text{Au}) = 1{,}000 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$;
$\rho(\text{Au}) = 19{,}3 \text{ g/cm}^3$.

Rasti: Au kubo briaunos ilgį (L).

Sprendimo metmenys. Pritaikę formulę $\rho = m/V$, galime apskaičiuoti 1 kg aukso tūrį. Kubo tūris apskaičiuojamas pagal tokią formulę: $V = L^3$. Spręsti galima skaičiuojant tarpinius rezultatus arba sujungiant formules.

$$m(\text{Au}) \xrightarrow{\rho = m/V} V(\text{Au}) \xrightarrow{V = L^3} L$$

Sprendimas.

$\rho = m/V$; $V = m/\rho = 1000 \text{ g}/19{,}3 \text{ g/cm}^3 = 51{,}8 \text{ cm}^3$

$V = L^3$; $L = \sqrt[3]{V} = 3{,}73 \text{ cm}$

Atsakymas: 1 kg auksinio kubo briauna yra 3,73 cm.

2 p a v y z d y s. Organinio tirpiklio tetrachlormetano CCl_4 tankis lygus 1,595 g/cm³. Kiek CCl_4 molekulių yra 25,5 cm³ šio tirpiklio?

Duota: $\rho(CCl_4) = 1{,}595 \text{ g/cm}^3$;
$V(CCl_4) = 25{,}5 \text{ cm}^3$.

Rasti: $N(CCl_4)$.

Sprendimo metmenys. Norint rasti molekulių skaičių, reikia žinoti medžiagos kiekį moliais ($n = N/N_A$). Jį mokame apskaičiuoti pagal bandinio masę ($n = m/M$). Masę apskaičiuosime pasinaudodami tankio formule ($\rho = m/V$). Be abejo, galima sujungti formules (gautume išraišką $\rho \cdot V/M = N/N_A$). Sprendimo seką galima pavaizduoti taip:

$$V(CCl_4) \xrightarrow{\rho = m/V} m(CCl_4) \xrightarrow{n = m/M} n(CCl_4) \xrightarrow{n = N/N_A} N(CCl_4).$$

Sprendimas.

$M_r(CCl_4) = 154$; $M(CCl_4) = 154 \text{ g/mol}$

$\rho = m/V$; $m = \rho \cdot V = 1{,}595 \text{ g/cm}^3 \cdot 25{,}5 \text{ cm}^3 = 40{,}7 \text{ g } CCl_4$

$n = m/M = 40{,}7 \text{ g}/154 \text{ g/mol} = 0{,}264 \text{ mol } CCl_4$

$n = N/N_A$; $N = n \cdot N_A = 0{,}264 \text{ mol} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} = 1{,}59 \cdot 10^{23}$

Atsakymas: $1{,}59 \cdot 10^{23}$ molekulių.

Užduotys

1. Šarminių žemių metalų tankiai kambario temperatūroje yra: kalcio Ca — 1550 kg/m³, stroncio Sr — 2540 kg/m³, bario Ba — 3590 kg/m³. Kokie šių metalų tankiai g/cm³?
2. Naudodamiesi pirmosios užduoties duomenimis, apskaičiuokite Ca, Sr ir Ba molinius tūrius kambario temperatūroje. Ar jų moliniai tūriai sutampa?
3. Ištyrus trijų rūšių dujas, buvo išmatuoti jų tankiai normaliomis sąlygomis: vandenilio H_2 — 0,0893 g/l, deguonies O_2 — 1,43 g/l, azoto N_2 — 1,25 g/l. Apskaičiuokite šių dujų molinius tūrius (n. s.). Ar jų moliniai tūriai sutampa?
4. Naudodamiesi 3 užduoties informacija, apskaičiuokite, po kiek H_2, O_2 ir N_2 molekulių yra 1 l šių dujų normaliomis sąlygomis.

3. Tirpalų molinė koncentracija

Chemijos laboratorija asocijuojasi su kambariu, kuriame yra daugybė tirpalų buteliukų. Taip yra todėl, kad atlikti tirpalų chemines reakcijas yra daug patogiau ir paprasčiau nei kietų ar dujinių medžiagų. Tirpalą sudaro **tirpiklis** ir **tirpinys** (ištirpusi medžiaga). Mes dažniausiai susidursime su tokiais tirpalais, kurių tirpiklis yra vanduo. Bet tirpikliu gali būti ir kitos medžiagos, pavyzdžiui, etanolis C_2H_5OH, tetrachlormetanas CCl_4, benzenas C_6H_6. Tirpalo **molinė koncentracija** yra dydis, rodantis, kiek molių tirpinio yra viename kubiniame decimetre (1 litre) tirpalo. Molinė koncentracija išreiškiama mol/dm^3 arba mol/l (1 dm³ = 1 l).

Tokie matavimo vienetai, kaip mol/l, g/mol, g/cm³, m/s, km/h, rodo kokio nors dydžio ir vardiklyje nurodyto dydžio vieneto santykį. Pavyzdžiui:

2 mol/l reiškia, kad *viename* litre tirpalo yra 2 moliai tirpinio;
17 g/mol reiškia, kad *vieno* molio masė yra 17 g;
3 g/cm³ reiškia, kad *vieno* kubinio centimetro medžiagos masė yra 3 g;
20 m/s reiškia, kad per *vieną* sekundę įveikiamas 20 m kelias.

Molinė koncentracija apskaičiuojama pagal formulę:

$$C = \frac{n}{V}.$$

čia C — molinė koncentracija (mol/l arba mol/dm³);
n — tirpinio kiekis (mol);
V — tirpalo tūris (l arba dm³).

Molinė koncentracija yra vienas iš dažniausiai chemijoje vartojamų dydžių, todėl vietoj pilno matavimo vieneto mol/dm³ (ar mol/l) rašoma trumpiau — M. Pavyzdžiui, 0,5 mol/dm³ lygu 0,5 M.

1 p a v y z d y s. Tirpinant vandenyje 50 g gliukozės $C_6H_{12}O_6$, pagaminta 250 ml tirpalo. Apskaičiuokite gliukozės molinę koncentraciją tirpale.

Duota: m(gliukozės) = 50 g;
V(tirpalo) = 250 ml = 0,250 l.

Rasti: C(gliukozės).

Sprendimo metmenys. Koncentraciją apskaičiuosime pagal formulę $C = n/V$. Žinodami tirpalo tūrį, jį iš karto išreiškėme litrais. Gliukozės kiekį n apskaičiuosime pagal formulę $n = m/M$.

m(gliukozės) $\xrightarrow{n\,=\,m/M}$ n(gliukozės) $\xrightarrow{C\,=\,n/V}$ C(gliukozės)

Sprendimas.
M_r(gliukozės) = 180; M(gliukozės) = 180 g/mol
n(gliukozės) = 50 g/180 g/mol = 0,278 mol
C(gliukozės) = n/V = 0,278 mol/0,250 l = 1,11 mol/l

Atsakymas: gliukozės molinė koncentracija tirpale — 1,11 M.

2 p a v y z d y s. Kiek molių vandenilio chlorido HCl yra 120 g 1,40 M druskos rūgšties tirpalo, kurio tankis 1,023 g/cm^3?

Duota: m(HCl tirpalo) = 120 g;
ρ(HCl tirpalo) = 1,023 g/cm^3;
C(HCl) = 1,40 M.

Rasti: n(HCl).

Sprendimo metmenys.

m(tirpalo) $\xrightarrow{\rho\,=\,m/V}$ V(tirpalo) $\xrightarrow{C\,=\,n/V}$ n(HCl)

Sprendimas.
$\rho = m/V$; $V = m/\rho$ = 120 g/1,023 g/cm^3 = 117,3 cm^3 = 0,1173 dm^3
$C = n/V$; $n = C \cdot V$ = 1,40 mol/dm^3 · 0,1173 dm^3 = 0,164 mol

Atsakymas: 0,164 molio.

Užduotys

1. Kokį tūrį 0,055 M cukraus $C_{12}H_{22}O_{11}$ tirpalo galima pagaminti iš 5,7 g cukraus?
2. Kiek molių natrio chlorido NaCl reikia, norint gauti 250 ml 0,025 M natrio chlorido tirpalą?
3. Į matavimo cilindrą įpilta 30 ml etanolio C_2H_5OH ir praskiesta vandeniu tiek, kad tirpalo tūris būtų 300 ml. Apskaičiuokite etanolio molinę koncentraciją tirpale, jeigu etanolio tankis yra 0,789 g/cm^3.

4. Ką rodo cheminė formulė?

Junginio cheminėje formulėje yra užkoduota kiekybinė informacija, kurią galima pritaikyti sprendžiant uždavinius. Junginio formulės indeksai atitinka junginio elementų molinį santykį. Pavyzdžiui, vandens formulė H_2O rodo, kad vandenyje vandenilio atomų yra dvigubai daugiau negu deguonies atomų. Kartu tai reiškia, kad molinis vandenilio ir deguonies santykis yra 2 : 1 (vandenilio atomų moliais yra dvigubai daugiau negu deguonies atomų).

1 pavyzdys. Kiek molių deguonies yra 24,5 g sieros rūgšties (H_2SO_4) bandinyje?

Duota: $m(H_2SO_4) = 24{,}5$ g.

Rasti: $n(O)$.

Sprendimo metmenys. Pirmiausia sieros rūgšties masę išreikšime moliais ($n = m/M$). Toliau pritaikysime junginio formulę. Ji rodo, kad viename sieros rūgšties molyje yra 4 moliai deguonies O (sieros rūgšties formulėje indeksas prie deguonies yra 4), t. y. deguonies moliais yra keturis kartus daugiau negu sieros rūgšties moliais.

$$m(H_2SO_4) \xrightarrow{n\ =\ m/M} n(H_2SO_4) \xrightarrow{\text{cheminė formulė}} n(O)$$

Sprendimas.
$M_r(H_2SO_4) = 98$; $M(H_2SO_4) = 98$ g/mol
$n(H_2SO_4) = m/M = 24{,}5$ g/98 g/mol $= 0{,}25$ mol
$n(O) = 4 \cdot n(H_2SO_4) = 4 \cdot 0{,}25$ mol $= 1$ mol

Atsakymas: deguonies yra 1 molis.

Pastaba. Tuo pat būdu apskaičiuojami automobilių ratai. Kiekvienas automobilis turi po keturis ratus. Vadinasi, ratų visada bus keturis kartus daugiau negu automobilių. Lygiai taip pat kiekvienoje sieros rūgšties molekulėje yra po keturis deguonies atomus. Tik atomus ir molekules patogiau skaičiuoti ne po vieną, o grupėmis, vadinamomis moliais.

2 pavyzdys. Apskaičiuokite deguonies atomų skaičių 0,15 molio ozono O_3 bandinyje.

Duota: $n(O_3) = 0{,}15$ mol.

Rasti: $N(O)$.

Sprendimo metmenys. Sąlygoje nurodytas ozono kiekis moliais. Deguonies atomų kiekis yra tris kartus didesnis už ozono molekulių kiekį. Deguonies atomų skaičių sužinosime pritaikę formulę $n = N/N_A$.

$$n(O_3) \xrightarrow{\text{cheminė formulė}} n(O) \xrightarrow{n\ =\ N/N_A} N(O)$$

Sprendimas.
$n(O) = 3 \cdot n(O_3) = 3 \cdot 0{,}15$ mol = 0,45 mol
$n = N/N_A$; $N(O) = n \cdot N_A = 0{,}45$ mol $\cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ 1/mol $= 2{,}71 \cdot 10^{23}$

Atsakymas: $2{,}71 \cdot 10^{23}$ atomų.

Užduotys

1. Po kiek molių kiekvieno elemento yra 1 molyje: a) kalio chlorido KCl; b) kalio sulfato K_2SO_4; c) kalio fosfato K_3PO_4?
2. Kokiame kalio nitrato KNO_3 kiekyje (moliais) yra toks pat kiekis kalio, kaip ir 0,25 molio kalio karbonato K_2CO_3? Uždavinį spręskite atlikdami tik vieną aritmetinį veiksmą.

5. Masės dalis

Mišinių ir junginių kiekybinė sudėtis nusakoma **masės dalies** sąvoka. Tarkime, kad turime mišinį, sudarytą iš dviejų komponentų: cukraus ir smėlio. Mišinyje cukraus yra 20 g, o smėlio — 30 g. Viso mišinio masė 20 g + 30 g = 50 g. Cukraus masės dalis mišinyje yra lygi santykiui 20 g : 50 g = 0,4. Kitaip sakant, cukraus masė sudaro 4/10 viso mišinio masės. Atkreipkite dėmesį, kad matavimo vienetus galima prastinti.

Paprastai masės dalis reiškiama procentais. Tam gautas masių santykis dauginamas iš 100%. Mūsų pavyzdyje cukraus masės dalis yra 0,4 arba 40%. Užrašas 40% reiškia, kad šimte masės vienetų (pavyzdžiui, gramų) mišinio yra 40 masės vienetų (šiuo atveju gramų) nagrinėjamo komponento. Masės dalį (procentais) skaičiuoti galima pagal formulę:

$$w = \frac{m_{\text{komponento}}}{m_{\text{viso mišinio}}} \cdot 100\%;$$

arba

$$w = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \ldots} \cdot 100\%;$$

čia w — masės dalis (šiuo atveju procentais);
$m_{\text{komponento}}$ arba m_1, m_2 — atskirų mišinio sudedamųjų dalių masės;
$m_{\text{viso mišinio}}$ arba $(m_1 + m_2 + \ldots)$ — viso mišinio masė.

Kartais masės dalis gali būti reiškiama **promilėmis**. Promilės yra 10 kartų smulkesnės už procentus. Masės dalis promilėmis skaičiuojama lygiai taip pat kaip ir **procentais**, pasikeičia tik daugiklis. Vietoj daugiklio 100% rašoma 1000‰ (promilių). Alkoholio masės dalis žmogaus kraujyje išreiškiamas promilėmis (0,40‰ reiškia tą patį kaip 0,040%). Priemaišų masės dalis, tarkim geriamame vandenyje, gali būti nurodyta dar smulkesnėmis milijonosiomis dalimis, kurios žymimos iš anglų kalbos atėjusiu trumpiniu ppm (*parts per million*). Pavyzdžiui, ėduonis mažiau pažeidžia dantis, jeigu geriamame vandenyje yra apie 1 ppm fluorido jonų. Skaičiuojant masės dalį milijoninėmis dalimis, formulėje daugiklis 100% keičiamas į 1 000 000 ppm. Taikant smulkesnius už procentus vienetus, galima išvengti virtinės nulių rašymo. Pavyzdžiui, 1 ppm reiškia tą patį kaip 0,0001% arba 0,001‰.

1 p a v y z d y s. Pagal savo svarbą varis yra antras metalas po geležies. Varis yra geras šilumos ir elektros srovės laidininkas, chemiškai gana inertiškas, gerai lydosi su kitais metalais. Įvairūs paplitę vario lydiniai turi specialius pavadinimus: žalvariu vadinamas vario ir cinko lydinys, bronzoje yra vario ir alavo, melchioras — vario ir nikelio lydinys, juvelyrinis sidabras — sidabro lydinys su variu. Lydiniuose, be pagrindinių komponentų, dar būna nedideli kitų elementų kiekiai.

Melchioro sudėtis masės dalimis yra tokia: 68% Cu, 30% Ni, 1% Mn ir 1% Fe. Apskaičiuokite, po kiek gramų kiekvieno metalo yra melchiorinėje šakutėje, kurios masė — 85 g.

Duota: m(lydinio) = 85 g;
w(Cu) = 68%;
w(Ni) = 30%;
w(Mn) = 1%;
w(Fe) = 1%.

Rasti: m(Cu), m(Ni), m(Mn) ir m(Fe).

Sprendimo metmenys. Mums žinoma viso lydinio masė ir visų komponentų masės dalys. Kiekvieno komponento masę galime apskaičiuoti taikydami masės dalies skaičiavimo formulę.

$$w = \frac{m_x}{m_{lydinio}} \cdot 100\%$$

m(lydinio) → m(Cu)
m(lydinio) → m(Ni)
m(lydinio) → m(Mn)
m(lydinio) → m(Fe)

Sprendimas.
w = m(Cu) · 100%/m(lydinio)
m(Cu) = w · m(lydinio)/100% = 68% · 85 g/100% = 57,8 g
m(Ni) = 30% · 85 g/100% = 25,5 g
Analogiškai skaičiuodami gauname m(Mn) = 0,85 g ir m(Fe) = 0,85 g.

Atsakymas: m(Cu) = 57,8 g; m(Ni) = 25,5 g; m(Mn) = 0,85 g; m(Fe) = 0,85 g.

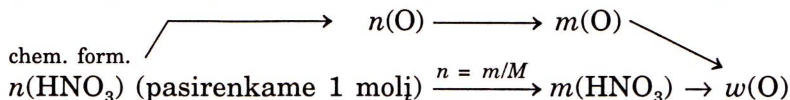
Masės dalies sąvoką galima taikyti ne tik mišiniams (tirpalams) apibūdinti. Cheminis junginys yra iš kelių elementų, o kiekvienas iš jų sudaro tam tikrą visos junginio masės dalį. Ji apskaičiuojama elemento masę junginyje dalijant iš visos junginio pavyzdžio masės.

2 p a v y z d y s. Apskaičiuokite deguonies masės dalį azoto rūgštyje HNO_3.

Duota: junginys HNO_3.

Rasti: w(O).

Sprendimo metmenys. Uždavinio sąlygoje nenurodytas joks konkretus junginio kiekis. Masės dalis yra santykinis dydis ir nepriklauso nuo medžiagos kiekio. Todėl galime pasirinkti bet kokį HNO_3 bandinį. Kadangi sprendžiant uždavinį reikės naudotis informacija, užkoduota junginio formulėje, patogiausia pasirinkti 1 molį HNO_3, kuriame yra 3 moliai O. Turėdami informaciją moliais, labai lengvai galime pereiti prie masių ir apskaičiuoti masės dalį.



Sprendimas. Tarkime, kad turime 1 molį HNO_3. Jame yra 3 moliai elemento O.

$M_r(HNO_3) = 63$; $M(HNO_3) = 63$ g/mol

$M_r(O) = 16$; $M(O) = 16$ g/mol

$n = m/M$; $m = n \cdot M$

$m(HNO_3) = 1\ \cancel{mol} \cdot 63\ g/\cancel{mol} = 63\ g$

$m(O) = 3\ \cancel{mol} \cdot 16\ g/\cancel{mol} = 48\ g$

$$w(O) = \frac{m(O)}{m(HNO_3)} \cdot 100\% = \frac{48\cancel{g}}{63\cancel{g}} \cdot 100\% = 76{,}1\%$$

Atsakymas: deguonies masės dalis azoto rūgštyje — 76,1%.

Chemijos laboratorijose tirpalai apibūdinami dažniausiai moline koncentracija. Taip yra todėl, kad žinant molinę koncentraciją ir tirpalo tūrį labai lengva apskaičiuoti medžiagos kiekį moliais ($n = C \cdot V$). Buitinės ir pramoninės paskirties tirpalai apibūdinami beveik visada masės dalimi. Pavyzdžiui, vaistinėlėje galite rasti 3% vandenilio peroksido H_2O_2 tirpalo, 5% jodo tirpalo ir pan.

Užduotys

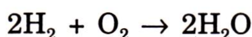
1. Žaizdos dezinfekuojamos „verdančiu vandenėliu“ — 3% vandenilio peroksido tirpalu vandenyje. Po kiek gramų H_2O_2 ir H_2O yra 100 g tokio tirpalo? Uždavinį išspręskite mintinai.
2. Kiek gramų cukraus yra 200 g 10% cukraus vandeninio tirpalo? Uždavinį išspręskite mintinai.
3. Paaiškinkite „tirpalo“ ir „mišinio“ sąvokas. Kuo jos susijusios ir kuo skiriasi?
4. Augalai dažniausiai tręšiami azoto trąšomis — amonio salietra NH_4NO_3 ir karbamidu $(NH_2)_2CO$. Apskaičiuokite azoto masės dalį kiekvienoje iš šių trąšų.

6. Skaičiavimai pagal reakcijos lygtį

Cheminėse lygtyse, kaip ir cheminėse formulėse, yra užšifruota kokybinė ir kiekybinė informacija. Reakcijų lygtyse nurodyti **reagentai** (reaguojančios medžiagos), **produktai** (susidarančios medžiagos) ir visų medžiagų moliniai santykiai.

2. 733

Pavyzdžiui, lygtį



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

galime perskaityti dvejopai:

dviem H_2 molekulėm sureagavus su viena O_2 molekule, susidaro dvi H_2O molekulės

arba

dviem H_2 moliam sureagavus su vienu O_2 moliu, susidaro du H_2O moliai.

Sprendžiant uždavinius, reikalingas antrasis variantas, t. y. koeficientai rodo reaguojančių ir susidarančių junginių molinius santykius.

Cheminės reakcijų lygtys yra informatyvesnės, jeigu prie kiekvienos formulės nurodomas **medžiagos būvis**. Vartojami tokie sutrumpinimai:

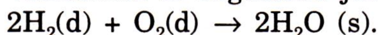
s — skysta medžiaga;

d — dujinė medžiaga;

k — kieta medžiaga;

aq — vandeninis tirpalas (iš lotynų k. *aqua* — vanduo).

Vandenilio ir deguonies jungimosi reakcija gali būti užrašoma taip:



$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O\ (s)$.

Kartais vartojamos dar detalesnės nuorodos. Pavyzdžiui, ir deimantas, ir grafitas yra kietos būsenos anglis. Todėl prireikus galima rašyti C(grafitas), C(deimantas). Žymėjimas C(k) reikš bet kurią anglies modifikaciją.

Tirpaluose vykstančioms cheminėms reakcijoms galima vartoti trumpesnius žymėjimus. Tirpias medžiagas rašome nežymėdami būsenos, išsiskiriančias dujas žymime $\uparrow$, o susidarančias netirpias medžiagas $\downarrow$. Šiame vadovėlyje mes vartosime raidinius medžiagos būvio sutrumpinimus.

Atliekant skaičiavimus pagal reakcijos lygtį, gali tekti naudotis visų iki šiol nagrinėtų uždavinių fragmentais.

P a v y z d y s. 2,0 cm pločio, 3,0 cm ilgio ir 2,0 mm storio aliuminio plokštelė buvo įmesta į druskos rūgšties perteklių (t. y. daugiau, negu reikia reakcijai įvykti). Apskaičiuokite išsiskyrusio vandenilio tūrį litrais (n. s.). Žinoma, kad aliuminio tankis yra 2,7 g/cm³.

Duota: a = 2,0 cm;
b = 3,0 cm;
c = 2,0 mm = 0,20 cm;
ρ(Al) = 2,7 g/cm³.

Rasti: $V(H_2;$ n. s.).

Sprendimo metmenys.

I etapas: remdamiesi duomenimis apie aliuminį, rasime aliuminio kiekį moliais. Šiame uždavinyje aliuminio kiekis moliais yra „paslėptas“, nurodant aliuminio plokštelės matmenis ir tankį.

$$\text{matmenys} \rightarrow V(\text{Al}) \xrightarrow{\rho = m/V} m(\text{Al}) \xrightarrow{n = m/M} n(\text{Al})$$

II etapas: remdamiesi cheminės reakcijos lygtyje slypinčia informacija, rasime vandenilio kiekį moliais.

$$n(\text{Al}) \xrightarrow{\text{taikant reakcijos lygties koeficientus}} n(\text{H}_2)$$

III etapas: žinodami vandenilio kiekį moliais, galime apskaičiuoti jo tūrį normaliomis sąlygomis.

$$n(\text{H}_2) \xrightarrow{n\,=\,V/V_\text{m}} V(\text{H}_2)$$

Sprendimas.

Metalai, esantys įtampų eilėje iki vandenilio, reaguoja su rūgštimis, sudarydami druskas. Kartu išsiskiria vandenilio dujos. Sudarome reakcijos lygtį.



$2\text{Al(k)} + 6\text{HCl(aq)} \rightarrow 2\text{AlCl}_3\text{(aq)} + 3\text{H}_2\text{(d)}$

Pirmasis uždavinio etapas — reikia apskaičiuoti aliuminio kiekį moliais.

Aliuminio plokštelės tūris V = ilgis · plotis · storis = a · b · c.

Atkreipkite dėmesį, kad plokštelės storis buvo nurodytas milimetrais, o ilgis ir plotis — centimetrais. Todėl jau sutrumpintoje sąlygoje suvienodinome matavimo vienetus.

$V(\text{Al}) = 3{,}0\ \text{cm} \cdot 2{,}0\ \text{cm} \cdot 0{,}20\ \text{cm} = 1{,}2\ \text{cm}^3$

Tankis ρ susieja tūrį su mase: $\rho = m/V$.

Iš čia $m = V \cdot \rho = 1{,}2\ \cancel{\text{cm}^3} \cdot 2{,}7\ \text{g}/\cancel{\text{cm}^3} = 3{,}24\ \text{g}$.

Galiausiai galime pasinaudoti formule $n = m/M$.

$M_\text{r}(\text{Al}) = 27$; $M(\text{Al}) = 27\ \text{g/mol}$

$n(\text{Al}) = 3{,}24\ \cancel{\text{g}}/27\ \cancel{\text{g}}/\text{mol} = 0{,}12\ \text{mol}$

Iš daugybės pradinių duomenų gavome vieną — aliuminio kiekį moliais.

Antrasis etapas — pritaikius reakcijos lygties koeficientus, galima apskaičiuoti išsiskyrusio vandenilio kiekį moliais. Sąlygoje nurodyta, kad druskos rūgšties buvo perteklius. Vadinasi, druskos rūgšties buvo daugiau, negu reikėjo reakcijai įvykti, todėl jos kiekis neturi įtakos produktų kiekiui.

Reakcijos lygtis rodo, kad sureagavus 2 moliam aliuminio išsiskiria 3 moliai vandenilio. Tą informaciją galima pritaikyti sudarant proporciją.

Reaguojant 2 mol Al, išsiskiria 3 mol H_2;

reaguojant 0,12 mol Al išsiskirs x mol H_2.

$$\frac{2\,\text{mol Al}}{0{,}12\ \text{mol Al}} = \frac{3\,\text{mol H}_2}{x\,\text{mol H}_2}$$

$$x = \frac{0{,}12\ \cancel{\text{mol Al}} \cdot 3\ \text{mol H}_2}{2\ \cancel{\text{mol Al}}} = 0{,}18\,\text{mol H}_2$$

(Labiau įgudę spręsti uždavinius, pastebėsite, kad vandenilio išsiskiria 1,5 karto daugiau, negu sureaguoja aliuminio.

$n(H_2) = 1,5 \cdot n(Al) = 1,5 \cdot 0,12$ mol = 0,18 mol

Gavome atsakymą moliais: išsiskirs 0,18 molio vandenilio.

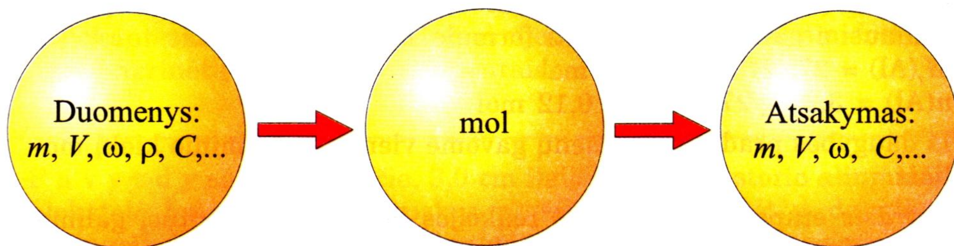
Trečiasis etapas — reikia apskaičiuoti vandenilio tūrį. Kadangi uždaviniui dujų tūrį apskaičiuoti turime normaliomis sąlygomis, galime taikyti formulę $n = V/V_m$. Pertvarkę šią formulę, gauname:
$V = n \cdot V_m = 0,18$ ~~mol~~ $\cdot$ 22,4 l/~~mol~~ = 4,03 l.
Atsakymas: išsiskirs 4,03 l vandenilio.

Daugeliui chemijos uždavinių tinka mūsų pateiktas planas. Apibendrintai jį galima perteikti tokia veiksmų seka.

1. Duomenys apie sąlygoje nurodytą medžiagą pertvarkomi iki medžiagos kiekio moliais. Ieškomas dydis n gali būti „paslėptas“ pačiais įvairiausiais būdais. Išnagrinėtame pavyzdyje aliuminio kiekį suradome pritaikę geometrines, tankio ir medžiagos kiekio formules.
2. Naudodamiesi reakcijos lygties koeficientais, randame ieškomos medžiagos kiekį moliais (žinodami $n(Al)$, radome $n(H_2)$).

Pertvarkome gautą atsakymą tokiais vienetais, kokie reikalingi pagal uždavinio sąlygą (mūsų atveju molius perskaičiavome dujų tūriu).

Schemiškai uždavinio sprendimą galima pavaizduoti taip:



Užduotys

1. 200 ml 0,15 M natrio šarmo tirpalą NaOH(aq) veikiant 0,25 M druskos rūgštimi HCl(aq), vyksta neutralizacijos reakcija.
   a) Kiek mililitrų druskos rūgšties tirpalo reikia įpilti, kad sureaguotų visas natrio šarmas?
   b) Kiek tada susidarys natrio chlorido NaCl molių?
   c) Kiek gramų natrio chlorido gausime šildydami po reakcijos susidariusį tirpalą tol, kol išgaruos visas vanduo?
2. Į 150 ml 0,025 M natrio sulfato Na_2SO_4 tirpalo įpiltas perteklius bario chlorido $BaCl_2$ tirpalo. Apskaičiuokite susidariusio netirpaus bario sulfato $BaSO_4$ kiekį moliais ir masę. Parašykite reakcijos lygtis, tinkamai parinkę medžiagų būsenas nurodančius indeksus.

3. Chloro dujų atmosferoje deginamas varis sudaro vario(II) chloridą $CuCl_2$. Kiek gramų vario reikia sudeginti, norint pagaminti 0,225 molio vario(II) chlorido? Reakcijos lygtyje nurodykite medžiagų būsenas.
4. Kiek litrų (n. s.) vandenilio reikia 2 moliams eteno ($CH_2 = CH_2$) hidrinti? Uždavinį išspręskite mintinai.

7. I skyriaus apibendrinimas

Pakartojome pačius svarbiausius chemijos uždavinių tipus. Juos sprendžiant, pakanka tinkamai naudoti ir derinti tarpusavyje:

a) tris medžiagos kiekio skaičiavimo formules:

$$n=\frac{N}{N_A};\quad n=\frac{m}{M};\quad n=\frac{V}{V_M},$$

b) tankio formulę:

$$\rho=\frac{m}{V};$$

c) molinės koncentracijos skaičiavimo formulę:

$$C=\frac{n}{V};$$

d) masės dalies skaičiavimo formulę:

$$w=\frac{m_1}{m_1+m_2+...}\cdot 100\%$$

ir suprasti kiekybinę informaciją, slypinčią cheminėse junginių formulėse bei reakcijų lygtyse.

Papildomos užduotys

1. Apskaičiuokite masę:
   a) 0,35 mol jodo I_2(k);
   b) $1{,}45\cdot 10^{-2}$ mol amoniako NH_3(d);
   c) $2{,}5\cdot 10^{21}$ geležies atomų;
   d) 2,5 ml metanolio CH_3OH(s; ρ = 0,791 g/cm^3).
2. Apskaičiuokite tūrį:
   a) 2,45 mol metano CH_4(d; n. s.);
   b) $1{,}5\cdot 10^{24}$ molekulių metano (n. s.);
   c) 100 g sieros rūgšties H_2SO_4(s; ρ = 1,841 g/cm^3);
   d) 100 g oktano C_8H_{18}(s; ρ = 0,703 g/cm^3);
   e) 100 g vandenilio H_2(d; n. s.).
3. Kur didžiausias vandenilio atomų skaičius:
   a) 0,135 mol sieros rūgšties H_2SO_4;
   b) 10 l vandenilio H_2(d; n. s.);
   c) 17 ml acto rūgšties CH_3COOH(s; ρ = 1,049 g/cm^3)?
4. Po kiek kilogramų vario ir alavo yra vienoje tonoje bronzos, jeigu ji sudaryta iš 90% vario ir 10% alavo masės dalių?

1. Atominės teorijos ištakos

Praktines chemijos žinias žmonija pradėjo kaupti jau žiloje senovėje. Nuo neatmenamų laikų žmonės žino valgomosios druskos skonį ir konservuojančias savybes. Siekiant išsaugoti kūno šilumą, buvo dengiamasi labai primityviai apdorotais sumedžiotų žvėrių kailiais. Pirmoji cheminė laboratorija buvo pirmykščio žmogaus laužas. Išmokus naudotis ugnimi, įvyko milžiniškas kultūrinis ir technologinis šuolis. Lauže buvo degami moliniai indai, kaitinant įvairius mineralus pavyko išskirti pirmuosius metalus (varį, alavą, šviną), iš kurių pirmiausia buvo gaminami papuošalai, o vėliau ir darbo įrankiai. Kaupiantis technologinio pobūdžio cheminėms žinioms, smalsuoliai pradėjo domėtis, kodėl vienas medžiagas įmanoma paversti kitomis, iš ko sudarytos medžiagos. Labai įdomias idėjas skelbė senovės Graikijos filosofai Leukipas (500—440 m. pr. Kr.) ir Demokritas (470—360 m. pr. Kr.). Jie manė, kad medžiaga yra sudaryta iš tam tikrų smulkių struktūrinių vienetų, kuriuos pavadino atomais (graikiškai *atomos* — nedalomas). Atomai esą mažyčiai kūnai, kurie jungdamiesi sudaro visus kitus kūnus. Deja, Demokrito „atomas“ buvo tik filosofinė kategorija. Prireikė dviejų tūkstantmečių, kad būtų sukaupta pakankamai duomenų, įrodančių tokią medžiagos sandarą. 1803—1808 metais vienas Anglijos mokytojas — Džonas Daltonas (*Dalton*) — suformulavo atominę teoriją, nuo kurios prasidėjo šiuolaikinės chemijos raida. Nauji atradimai šiek tiek pakoregavo Daltono teiginius, bet jų esmė išliko. Atsižvelgdami į vėlesnius atradimus, Daltono atominę teoriją galime nusakyti trimis teiginiais.

1. Cheminius elementus sudaro mažytės dalelės, vadinamos atomais. Visi vieno elemento atomai yra chemiškai tapatūs. Skirtingų elementų atomai pasižymi skirtingomis savybėmis.
2. Vykstant cheminėms reakcijoms, atomai nei sukuriami, nei sunaikinami.
3. Elementų atomai gali jungtis tarpusavyje tiksliai apibrėžtais santykiais ir sudaryti junginius, kurių sudėtį galima išreikšti cheminėmis formulėmis (pavyzdžiui, H_2O, HNO_3, KOH).

Užduotys

1. XVIII a. pabaigoje Antuanas Loranas Lavuazjė (*Lavoisier*) suformulavo masės tvermės dėsnį ir įrodė jį bandymais. Masės tvermės dėsnis teigia, kad cheminėje reakcijoje susidarančių medžiagų masė yra lygi sureagavusių medžiagų masei.

a) Su kuriuo (kuriais) Daltono teorijos teiginiu(-iais) yra susijęs masės tvermės dėsnis?

b) Kaitinant uždarame inde 5 g medžiagos A ir 5 g medžiagos B, susidarė junginys AB ir liko 2 g nesureagavusios medžiagos B. Apskaičiuokite susidariusio junginio AB masę.

2. XVIII a. pabaigoje Žozefas Luji Prustas (*Proust*) atliko bandymus, kuriais remiantis buvo suformuluotas junginių sudėties pastovumo dėsnis: gryno junginio kiekybinė ir kokybinė sudėtis nepriklauso nuo junginio susidarymo būdo. Su kuriuo (kuriais) Daltono teorijos teiginiu(-iais) yra susijęs junginių sudėties pastovumo dėsnis?

2. Pradinės žinios apie atomo sandarą

Sukūrus atominę teoriją, apie 100 metų atomai buvo laikomi paprasčiausiais, daugiau nebedalomais objektais. XIX a. pabaigos ir XX a. pradžios fizikos atradimai įrodė, kad atomas yra sudėtingas. Jį galima dalyti į dar smulkesnius objektus, vadinamus **elementariosiomis dalelėmis**. Prisiminkime dar aštuntoje klasėje nagrinėto branduolinio atomo modelio, sukurto Ernesto Rezerfordo (*Rutherford*), svarbiausius bruožus ir kai kuriuos žymenis, vartojamus atomo fizikoje.

Atomą sudaro **branduolys** ir **elektronai**. Branduolį savo ruožtu sudaro dviejų rūšių elementariosios dalelės — **protonai** ir **neutronai**. Svarbiausios protono, neutrono ir elektrono charakteristikos nurodytos 1 lentelėje. Branduolys užima tik mažytę atomo tūrio dalį. Jeigu branduolį pavaizduotume vieno milimetro skersmens rutuliuku, tai visą atomą tektų vaizduoti 100 m skersmens rutuliu. Įdomu tai, kad mažyčiame atomo branduolyje sukaupta praktiškai visa atomo masė (elektronai, lyginant su protonais ir neutronais, yra labai lengvi).

1 lentelė

Svarbiausios elementariųjų dalelių charakteristikos

Dalelė	Žymėjimas	Santykinė masė (suapvalinta)	Santykinis krūvis
Protonas	p	1	+1
Neutronas	n	1	0
Elektronas	e^-	1/1840	–1

Protonų skaičius elemento atomo branduolyje žymimas Z ir vadinamas **atominiu skaičiumi**. Visų to paties elemento atomų branduoliuose yra vienodai protonų. Kadangi protono santykinis krūvis yra +1, branduolio krūvis sutampa su protonų skaičiumi jame.

Cheminiu elementu vadinama visuma atomų, turinčių tą patį branduolio krūvį, t. y. tą patį atominį skaičių Z.

Visi žinomi cheminiai elementai yra surašyti į periodinę elementų lentelę jų atominio skaičiaus (t. y. branduolio krūvio) didėjimo tvarka.

Neutraliame atome yra tiek pat elektronų, kiek jo branduolyje yra protonų (protonų ir elektronų krūviai kompensuoja vienas kitą). Sąveikaudami tarpusavyje, atomai gali perduoti vienas kitam savo elektronus. Atomai, praradę dalį savo elektronų arba prisijungę papildomų elektronų, virsta krūvį turinčiomis dalelėmis, vadinamomis **jonais**. Jonas skiriasi nuo atitinkamo atomo elektronų skaičiumi. Branduolio sudėtis cheminėse reakcijose išlieka nepakitusi.

P a v y z d y s. Kiek protonų ir elektronų yra: a) kalio atome K; b) kalio jone K^+.

Sprendimas.

a) Periodinėje lentelėje nurodyta, kad elemento kalio atominis skaičius yra 19. Vadinasi, kalio branduolyje yra *19 protonų*, o jo elektroniniame apvalkale — *19 elektronų*.

b) Jonas nuo atitinkamo atomo skiriasi tik elektronų skaičiumi. Jų branduolių sandara sutampa. Vadinasi, kalio jono K^+ branduolyje yra *19 protonų*. Ženklas „+“ prie elemento kalio simbolio rodo, kad nagrinėjama dalelė turi vieną nekompensuotą teigiamąjį krūvį. O tai reiškia, kad elektronų yra vienu mažiau negu protonų. K^+ jone yra *18 elektronų*.

Atsakymas: K atome yra 19 protonų ir 19 elektronų, K^+ jone yra 19 protonų ir 18 elektronų.

Kalio atomas ir kalio jonas gali būti vadinami bendru **atominės dalelės** vardu.

Užduotys

1. Kiek elektronų ir protonų yra nurodytose atominėse dalelėse:
   a) Mg; b) Mg^{2+}; c) Cl; d) Cl^-?
2. a) Kiek elektronų yra viename anglies atome?
   b) Kiek molių elektronų yra 1 molyje anglies?
   c) Kiek molių elektronų yra 0,125 molio anglies?
3. Apskaičiuokite protonų skaičių 2,28 g fluoro F_2(d).

3. Izotopai

Visi to paties elemento atomai savo branduoliuose turi vienodai protonų. Bet jie gali skirtis neutronų skaičiumi. Neutronų skaičius branduolyje žymimas *N*.

Elemento atomų atmainos, besiskiriančios neutronų skaičiumi branduolyje, vadinamos **izotopais**.

Cheminės izotopų savybės yra tapačios.

Protonų ir neutronų[1] skaičių suma vadinama **masės skaičiumi** ir žymima *A*.

$$A = Z + N$$

1 p a v y z d y s. Atominės dalelės branduolyje yra 17 protonų ir 20 neutronų, o branduolį supa 18 elektronų. Kokia tai atominė dalelė? Kam lygus jos masės skaičius?

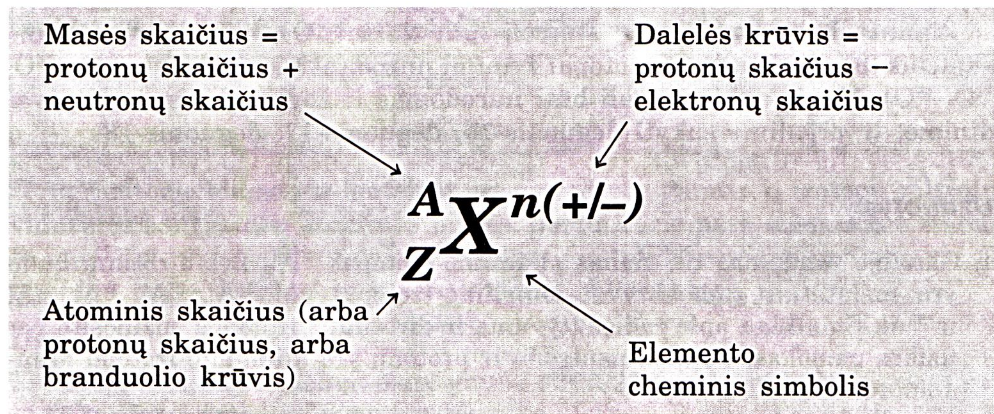
Duota: $Z = 17$;
$N = 20$;
elektronų = 18.

Rasti: *A* ir dalelės pavadinimą.

Sprendimas. 17 protonų turi chloro branduoliai. Branduolio krūvis +17. Bendras elektronų krūvis –18. Akivaizdu, kad teigiamieji ir neigiamieji krūviai nekompensuos vieni kitų, vadinasi, nagrinėjama dalelė yra jonas. Jo krūvis (+17) + (–18) = –1. Tai yra chloro jonas Cl^-, kurio masės skaičius $A = Z + N = 17 + 20 = 37$.

Atsakymas: A = 37, Cl^- jonas.

Norint tiksliai nusakyti atomines daleles, vartojami specialūs simboliai.



2 p a v y z d y s. Atominė dalelė vaizduojama $^{23}_{11}Na^+$. Kiek ir kokių joje yra elementariųjų dalelių?

Duota: $^{23}_{11}Na^+$.

Apskaičiuoti: atominės dalelės sudėtį.

Sprendimas. $^{23}_{11}Na^+$ — taip vaizduojamas natrio jonas. Jo krūvis +1.

[1]Protonai ir neutronai gali būti vadinami bendru **nukleonų** vardu. Detaliau apie šių dalelių gimininingumą sužinosite per fizikos pamokas.

Kairysis apatinis indeksas 11 rodo, kad branduolio krūvis yra +11, tad branduolyje — *11 protonų*. Kairysis viršutinis indeksas 23 vadinamas masės skaičiumi ir yra lygus bendram protonų ir neutronų skaičiui. Todėl *neutronų skaičius*

$N = A - Z = 23 - 11 = 12.$

Jono krūvis +1 rodo, kad yra likęs nekompensuotas vienas teigiamasis krūvis. Vadinasi, šiame jone yra vienu elektronu mažiau nei protonų, t. y. 11 – 1 = 10 elektronų.

Atsakymas: nurodytą atominę dalelę sudaro 11 protonų, 12 neutronų ir 10 elektronų.

3 pavyzdys. Po kiek neutronų ir protonų yra deguonies izotopų $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$ ir $^{18}_{8}O$ branduoliuose?

Sprendimas. Visuose deguonies izotopų branduoliuose yra po 8 protonus. Neutronų skaičius yra

$^{16}_{8}O$: $N = A - Z = 16 - 8 = 8;$

$^{17}_{8}O$: $N = 17 - 8 = 9;$

$^{18}_{8}O$: $N = 18 - 8 = 10.$

Žinant elemento cheminį simbolį (pavyzdžiui, O), aiškus ir atominis skaičius (8). Todėl dažnai izotopai žymimi nurodant tik masės skaičių (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O). Masės skaičius gali būti nurodomas ir žodiniame izotopo pavadinime, t. y. galime sakyti deguonis-16, deguonis-17, deguonis-18.

Užduotys

1. Gamtoje randamas tik vienas aliuminio izotopas ^{27}Al. Bet dirbtiniu būdu yra susintetinti radioaktyvūs aliuminio izotopai ^{24}Al, ^{25}Al, ^{26}Al, ^{28}Al, ^{29}Al ir ^{30}Al. Smulkiau apie radioaktyvumą ir dirbtinius izotopus sužinosite per fizikos pamokas. Po kiek neutronų ir protonų yra aliuminio izotopų branduoliuose?
2. Ar gali skirtingų elementų atomuose būti:
   a) vienodai neutronų;
   b) vienodai protonų?

4*. Masės skaičius ir atominė masė

Tik nedaugelis elementų gamtoje būna vieno izotopo pavidalu. Didžioji dauguma elementų yra izotopų mišiniai. Gamtoje randami du vario izotopai: ^{63}Cu ir ^{65}Cu. Kiti žinomi vario izotopai yra labai radioaktyvūs ir gamtoje neegzistuoja. 2 lentelėje nurodytos gamtinių vario izotopų tikslios

santykinės atominės masės ir paplitimas[1] Žemėje. Atkreipkite dėmesį, kad periodinėje lentelėje nurodyta vario santykinė atominė masė nesutampa nė su vieno izotopo santykine atomine mase. Cheminio elemento santykine atomine mase laikoma jo gamtinio izotopų mišinio vidutinė masė. Ji apskaičiuojama lygiai taip pat kaip pažymių vidurkis. Jeigu jūsų chemijos žinios yra įvertintos dešimtukais ir aštuntukais, tai dar nereiškia, kad jūsų pažymių vidurkis yra 9. Skaičiuojant pažymių vidurkį, reikia atsižvelgti, po kiek dešimtukų ir aštuntukų jūs gavote. Tarkime, kad jūsų pažymiai yra: 10, 8, 8, 10, 10, 10, 10. Iš viso jūs esate gavę septynis pažymius, iš kurių du aštuntukai, o likusieji penki dešimtukai. Vidutinį pažymį galima apskaičiuoti taip:

$$\text{pažymių vidurkis} = \frac{8 \cdot 2 + 10 \cdot 5}{7} = 9{,}43.$$

Visiškai taip pat yra apskaičiuota vario santykinė atominė masė. Vario izotopų paplitimas rodo, kad iš 10000 gamtinio vario atomų 6917 yra ^{63}Cu atomai ir 3083 yra ^{65}Cu atomai. Tad vidutinė vieno gamtinio vario atomo masė (santykiniais vienetais) lygi:

$$m = \frac{62{,}9295989 \cdot 6917 + 64{,}9277929 \cdot 3083}{10000} = 63{,}546.$$

2 lentelė

Gamtiniai vario izotopai

Masės skaičius	Izotopo santykinė atominė masė	Paplitimas gamtoje, %
63	62,9295989	69,17
65	64,9277929	30,83

Periodinėje elementų lentelėje yra nurodytos gamtinių izotopų mišinių vidutinės santykinės atominės masės. Jeigu kurio nors cheminio elemento gamtoje nėra, tai lentelėje nurodoma jo stabiliausio izotopo santykinė atominė masė, kuri tokiu atveju rašoma skliaustuose.

Užduotys

1. Izotopo ^{65}Cu tiksli molinė masė yra 64,9277929 g/mol. Apskaičiuokite vieno ^{65}Cu atomo masę gramais.
2. Dirbtinis vario izotopas ^{68}Cu yra labai radioaktyvus. Per 31 s pusė turėto ^{68}Cu kiekio suskyla. Santykinė atominė šio izotopo masė yra 67,92904. Tarkime, kad pavyko susintetinti 1g ^{68}Cu izotopo. Kiek tai yra atomų? Kiek ^{68}Cu atomų liks po: a) 31 s; b) 62 s?
3. Gamtinis kalis yra izotopų ^{39}K, ^{40}K ir ^{41}K mišinys. Izotopas ^{40}K yra radioaktyvus. Jo paplitimas — 0,0117%. Apskaičiuokite izotopo ^{40}K atomų skaičių 100 g kalio bandinyje.

[1] **Izotopo paplitimu** vadinamas jo santykinis kiekis gamtiniame izotopų mišinyje. Paplitimas nurodomas atominiais procentais. Pavyzdžiui, paplitimas 10% reiškia, kad iš 100 elemento atomų 10 yra nagrinėjamo izotopo atomai.

5. Elektronai

Pagrindinis kvantinis skaičius

Rezerfordo atomo modelis netiko elektronų judėjimui atome aprašyti. Remiantis klasikiniais fizikos dėsniais, atomas turėtų būti nestabili sistema, nes aplink branduolį judantys elektronai turėtų išspinduliuoti savo energiją į aplinką ir galiausiai nukristi ant branduolio. 1913 m. Nilsas Boras (*Bohr*) elektroninio apvalkalo sandarai aiškinti pritaikė Makso Planko (*Planck*) hipotezę apie energijos kvantavimą. Svarbiausia Boro idėja buvo ta, kad elektronas atome gali įgyti tik tam tikras fiksuotas (kvantuotas) energijas. Galimoms energetinėms būsenoms numeruoti buvo įvestas specialus dydis, pavadintas **pagrindiniu kvantiniu skaičiumi *n***. Kartu atsirado ir elektronų sluoksnių įvaizdis. Elektronai, turintys tą patį pagrindinį kvantinį skaičių, sudaro vieną **elektronų sluoksnį**. Elektronai, kurių $n = 1$, turi mažiausiai energijos ir sudaro arčiausiai branduolio esantį pirmąjį elektronų sluoksnį. Elektronai, kurių $n = 2$, turi didesnę energiją, todėl jie yra toliau nuo branduolio ir sudaro antrąjį elektronų sluoksnį ir t. t.

	Energija didėja →							
Pagrindinis kvantinis skaičius *n*	1	2	3	4	5	6	7	ir t. t.
Elektronų sluoksnis	Pirmasis	Antrasis	Trečiasis	Ketvirtasis	Penktasis	Šeštasis	Septintasis	

N. Boro idėjos buvo šiuolaikinės kvantinės mechanikos, nagrinėjančios mikropasaulio daleles valdančius dėsnius, užuomazga. N. Boro sukurtąjį atomo modelį detaliau nagrinėsite per fizikos pamokas. Mes tik susipažinsime su dar keliomis kvantinio atomo modelio sąvokomis.

Orbitalė

Elektronui būdingos kelios labai keistos savybės:

Elektronas turi bangos ir dalelės savybių.
Neįmanoma nurodyti tikslios elektrono padėties atome kiekvienu laiko momentu.

Elektrono savybės, atrodo, nesuderinamos. Jo dualumas (t. y. dviguba dalelės ir bangos prigimtis) yra patvirtintas bandymais ir net taikomas praktikoje. Pavyzdžiui, banginėmis elektronų savybėmis paremtas elektroninio mikroskopo veikimas. Nė vienas makropasaulio objektas neturi savybių, analogiškų elektronui, todėl sveiku protu jos kartais atrodo nesuderinamos. Teoretikai elektrono judėjimą aprašo matematinėmis funk-

1 pav. Vartininko padėtis futbolo aikštėje

cijomis. Mes pabandysime susikurti supaprastintą atome „gyvenančio“ elektrono įvaizdį.

Laikinai pamirškime elektroną su visomis jo keistomis savybėmis ir mintyse persikelkime į futbolo aikštę.

Įsivaizduokime, kad stebime vartininko judėjimą per varžybas. Futbolo aikštės brėžinyje kas 15 s padedame tašką, rodantį, kur yra vartininkas. Turbūt pritarsite, kad pasibaigus varžyboms tankiausiai bus pritaškuota prie vartų. Kuo toliau nuo jų, tuo retesni bus taškai (1 pav.). Visiškai suprantama, kad pateiktas piešinys nėra vartininko portretas. Jis tik rodo, kaip vartininkas juda futbolo aikštėje. Iš to galima spręsti, kokia vartininko buvimo tikimybė įvairiose aikštės vietose. Tą aikštės dalį, kurioje yra didžioji dauguma taškų (t. y. kur dažniausiai būna vartininkas), galime pavadinti vartininko orbitale.

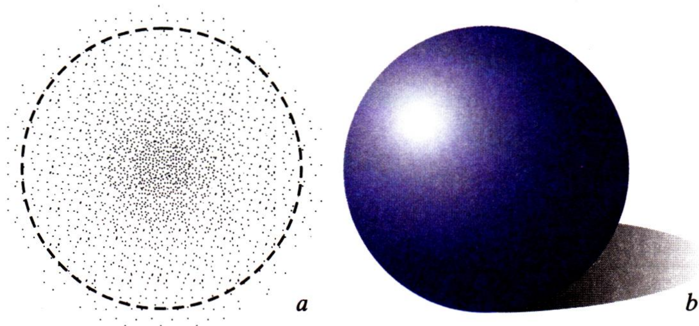
Jeigu būtų įmanoma panašiai pavaizduoti, kaip elektronas juda atome, pastebėtume, kad tam tikroje srityje taškų yra tankiau negu kitur. Tą erdvės sritį vadinsime elektrono **orbitale**. Tačiau elektrono ir vartininko judėjimas skiriasi vienu aspektu. Iš principo įmanoma nubrėžti trajektoriją, vaizduojančią, kaip vartininkas juda įvairiu laiku. Elektrono trajektorijos nubrėžti neįmanoma. Taip yra dėl keistų elektronų savybių, apie

kurias V. Bregas (*Bragg*) šmaikštaudamas pasakė, kad elektronas pirmadieniais, trečiadieniais ir penktadieniais elgiasi kaip banga, antradieniais, ketvirtadieniais ir šeštadieniais — kaip dalelė, o sekmadieniais poilsiauja.

Orbitalių tipams apibūdinti ir įvardyti buvo įvesta **šalutinio kvantinio skaičiaus *l*** sąvoka. Skirtingų tipų orbitalės, net ir priklausydamos tam pačiam elektronų sluoksniui, šiek tiek skiriasi savo energija. Priklausomai nuo šalutinio kvantinio skaičiaus *l* orbitalės yra skirstomos į keturis tipus. Jie žymimi raidėmis: *s*, *p*, *d* ir *f*.

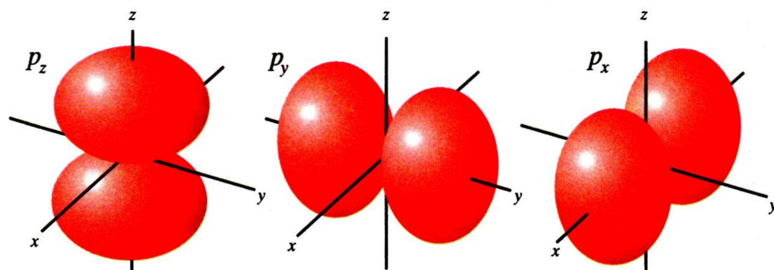
	Energija didėja →			
Orbitalės tipo pavadinimas	*s*	*p*	*d*	*f*

Du paprasčiausi orbitalių tipai (*s* ir *p*) pavaizduoti 2 ir 3 paveiksluose. Bet nepamirškite, kad ten matote ne elektrono „portretą“, lygiai kaip 1 paveikslas — tai ne vartininko portretas.



2 pav. Erdvės dalis, kurioje tikimybė rasti elektroną yra didžiausia, vadinama elektrono orbitale

Paveiksle parodytas pačios paprasčiausios orbitalės pavidalas: a) *s* orbitalė (branduolys yra centre); b) sudarę paviršių, gaubiantį didžiąją dalį visų taškų, gautume sferą (rutulį), todėl *s* orbitalė vadinama sferine, arba rutuline.



3 pav. *p* orbitalės

Dažnai sakoma, kad jos yra hantelio formos. Galimi trys *p* orbitalių orientavimo būdai: jos gali būti ant *x*, *y* ir *z* ašių. Orbitalių orientacijos erdvėje apibūdinamos dar vienu kvantiniu skaičiumi, vadinamu magnetiniu kvantiniu skaičiumi m_l.

Pabandykime kitais žodžiais pakartoti tai, kas buvo pasakyta anksčiau. Tikslios elektrono buvimo atome vietos ar trajektorijos nurodyti neįmanoma. Tačiau galima nurodyti sritį, kurioje elektrono buvimo tikimybė yra didžiausia. Ta sritis vadinama orbitale ir yra tarsi savotiškas „elektrono kambariukas“. Kaip ir dera, „kambariukas“ turi „adresą“ — tam tikrą skaičių, vadinamų kvantiniais, derinį. Du kvantiniai skaičiai, pagrindinis (n) ir šalutinis (l), apibūdina orbitalės („kambariuko“) energiją. Orbitalės „adreso“ skaičius rodo pagrindinį kvantinį skaičių, o raidė — šalutinį kvantinį skaičių. Pavyzdžiui, žymuo 1*s* rodo pirmojo elektronų sluoksnio (n = 1) *s* orbitalę. Žymuo 2*p* rodo antrojo elektronų sluoksnio (n = 2) *p* orbitalę. Kadangi gali būti trys skirtingai erdvėje orientuotos vienodos energijos *p* orbitalės, prireikus gali būti žymima $2p_x$ (hantelinė orbitalė, orientuota pagal x ašį), $2p_y$ ir $2p_z$.

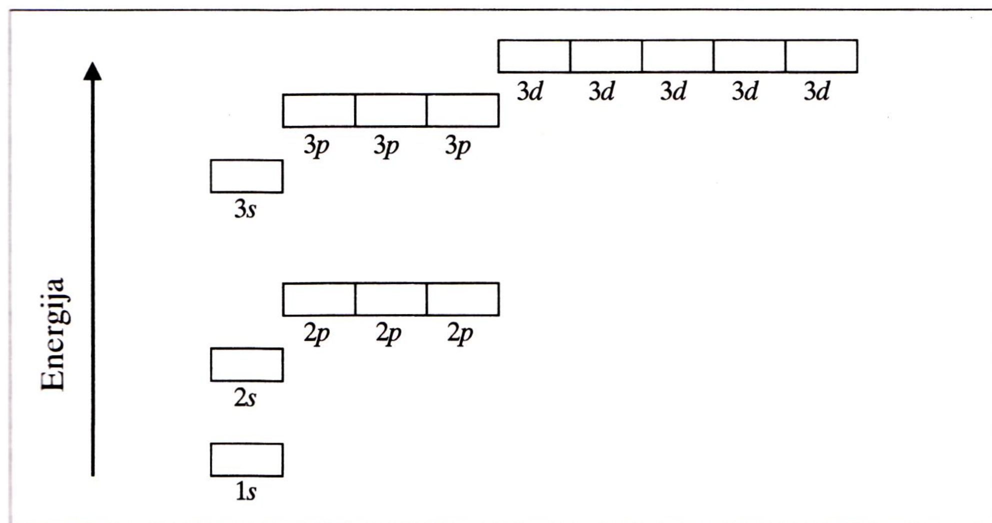
Orbitalių energetinė diagrama

Elektronų energijos vaizduojamos ir orbitalių energetinėmis diagramomis. Bet kurio tipo orbitalė yra žymima langeliu: ☐.

Didesnę energiją atitinkančios orbitalės vaizduojamos aukščiau, mažesnę — žemiau. Pirmųjų trijų suoksnių energetinė diagrama pavaizduota 4 paveiksle.

Orbitalių skaičius sluoksnyje yra lygus pagrindinio kvantinio skaičiaus kvadratui.

Orbitalių skaičius sluoksnyje = n^2.



4 pav. Orbitalių energetinė diagrama

Atkreipkite dėmesį, kad visos 2*s* ir 2*p* orbitalės sudaro antrąjį elektronų sluoksnį, nors 2*p* orbitalių energija yra didesnės už 2*s* orbitalės energiją. Trečiasis sluoksnis yra sudarytas iš trijų šiek tiek energija besiskiriančių orbitalių grupių. Energiją apibūdina ne tik pagrindinis kvantinis skaičius, bet ir šalutinis.

Pirmąjį sluoksnį ($n = 1$) sudaro $1^2 = 1$ orbitalė, antrąjį ($n = 2$) sudaro $2^2 = 4$ orbitalės, trečiąjį ($n = 3$) sudaro $3^2 = 9$ orbitalės ir t. t.

Kiekvienas naujas sluoksnis pakartoja prieš tai buvusiojo sandarą ir prisideda dar vienas naujas orbitalių tipas.

$n = 1$ $1^2 = 1$ orbitalė *s*

$n = 2$ $2^2 = 4$ orbitalės *s p p p* (prisidėjo 3 naujo tipo orbitalės)

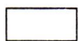
$n = 3$ $3^2 = 9$ orbitalės *s p p p d d d d d* (prisidėjo 5 naujo tipo orbitalės)

$n = 4$ $4^2 = 16$ orbitalių *s p p p d d d d d f f f f f f f* (prisidėjo 7 naujo tipo orbitalės)

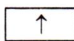
Nebūtina įsiminti visus čia surašytus skaičius. Jums svarbiau išmokti suprasti orbitalių energetines diagramas, o ne jas sudaryti.

Sukinys

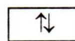
Anksčiau pradėtą teiginį, kad kvantinių skaičių derinys yra savotiškas orbitalės energetinis „adresas“, galime tęsti toliau. Vienoje orbitalėje gali „gyventi“ vienas arba du elektronai. Todėl reikia nurodyti dar ir elektrono „vardą“ — **sukinio kvantinį skaičių**, kuris gali turėti tik dvi reikšmes: +1/2 (vaizduojama ↑) ir –1/2 (vaizduojama ↓). Vienoje orbitalėje daugiausia gali būti du priešingų sukinių elektronai.



tuščia orbitalė

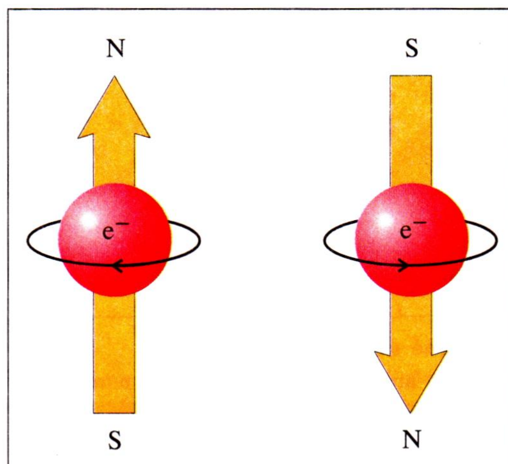


vienas elektronas orbitalėje (nesuporuotas)



užpildyta orbitalė (elektronų pora)

Įsivaizduokime, kad elektronas yra besisukantis aplink savo ašį rutuliukas (iš to kilęs ketvirtojo kvantinio skaičiaus pavadinimas *sukinys*). Aplink besisukantį krūvį susidaro magnetinis laukas, kurio kryptis priklauso nuo krūvio sukimosi krypties (5 pav.). Elektronas yra miniatiūrinis magnetas. Du priešingų sukinių elektronai (du priešingai orientuoti magnetai) traukia vienas kitą, todėl susidaro elektronų pora. Suporuotieji elektronai kompensuoja vienas kito magnetinius laukus, todėl papildomai elektronų prie jų prisijungti nebegali.



5 pav. Elektrono sukinio supaprastintas aiškinimas

Dėl elektrono sukimosi apie savo ašį susidaro magnetinis laukas. Elektronai yra tarsi mažyčiai magnetai. Du priešingų sukinių elektronai — du priešingai orientuoti magnetai — traukia vienas kitą ir sudaro porą. Suporuotųjų elektronų magnetiniai laukai visiškai kompensuoja vienas kitą. Dėl magnetinių elektronų savybių vienoje orbitalėje gali būti tik du elektronai.

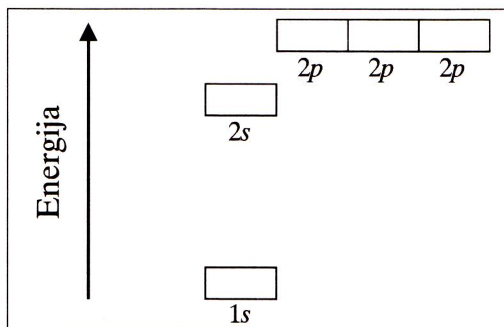
Atomų elektronų konfigūracijos

Atomo elektronų konfigūracija vadinama elektronų pasiskirstymo orbitalėse tvarka. Ją galima nurodyti orbitalių energetinėmis diagramomis arba elektroninėmis formulėmis. Norint teisingai pavaizduoti, kaip pasiskirstę elektronai, reikia visus atomo elektronus surašyti orbitalių energetinėje diagramoje (kaip 4 paveiksle) laikantis šių taisyklių.

1) Vienoje orbitalėje nerašyti daugiau kaip dviejų elektronų. Jų sukiniai turi būti priešingi.
2) Didesnės energijos orbitalėje elektrono rašyti negalima, jeigu dar yra laisvų vietų mažesnės energijos orbitalėse.
3) Jeigu yra kelios vienodos energijos orbitalės, tai pirmiausia jose įrašome po vieną elektroną su sukiniu +1/2 (↑). Kai nebelieka tuščių tos pačios energijos orbitalių, įrašome po antrąjį elektroną su sukiniu –1/2 (↓).

Paprasčiausia yra vaizduoti pirmųjų trijų periodinės lentelės periodų elementų elektronų konfigūracijas. Nors didesnio atominio skaičiaus elementų elektronų konfigūracijos sudaromos laikantis tų pačių taisyklių, visgi gali kilti kai kurių problemų.

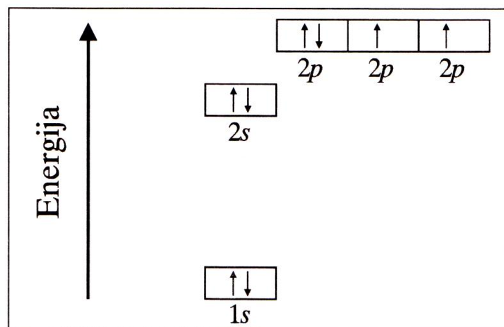
Pirmojo periodo elementų elektronai sudaro tik vieną sluoksnį, todėl vaizduojant jų konfigūracijas brėžiamos tik pirmojo sluoksnio orbitalės. Antrojo periodo elementams reikia nubraižyti diagramą su pirmojo ir antrojo sluoksnio orbitalėmis. Trečiojo periodo elementams reikia nubrėžti trijų sluoksnių orbitalių diagramą ir t. t.



6 pav.

Panagrinėkime deguonies elektronų konfigūraciją. Tai antrojo periodo elementas, todėl braižome diagramą, vaizduojančią dviejų sluoksnių orbitales (6 pav.).

Deguonies atome yra 8 elektronai, todėl diagramoje turėsime pavaizduoti 8 elektronus simbolizuojančias rodykles. Pirmiausiai du elektronus įrašysime mažiausios energijos 1*s* orbitalėje. Po to dar du elektronus įrašysime 2*s* orbitalėje, o tada — po vieną elektroną kiekvienoje 2*p* orbitalėje. Kai nebeliks tuščių 2*p* orbitalių, įrašysime po antrąjį elektroną 2*p* orbitalėse. Gausime diagramą (7 pav.).



7 pav.

Dažniausiai taikomos mažiau vietos užimančios **elektroninės formulės**, kurios perteikia tą pačią informaciją, kaip elektronai pasiskirstę orbitalėse. Deguonies elektroninė formulė $1s^2 2s^2 2p^4$. Indeksai rodo, kiek elektronų yra atitinkamo tipo orbitalėse:

$1s^2$ rodo, kad $1s$ orbitalėje yra 2 elektronai;
$2s^2$ rodo, kad $2s$ orbitalėje yra 2 elektronai;
$2p^4$ rodo, kad $2p$ orbitalėje yra 4 elektronai.

1 pavyzdys. Kurio elemento neutralaus atomo elektronų konfigūracija yra $1s^2 2s^2 2p^1$?

Sprendimas. Indeksai rodo elektronų skaičių kiekvieno tipo orbitalėse. Todėl indeksų suma yra lygi elektronų skaičiui atominėje dalelėje.
$2 + 2 + 1 = 5$
Po 5 elektronus turi boro atomai.

Atsakymas: boro konfigūracija.

2 pavyzdys. Kuri iš elektroninių formulių vaizduoja S^{2-} jono elektronų konfigūraciją?
a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;
b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$;
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;
d) $1s^2 2s^2 2p^6$.

Sprendimas. Sieros atomai turi po 16 elektronų. S^{2-} jonas yra papildomai prisijungęs du elektronus, jame yra 18 elektronų. S^{2-} jono elektronų konfigūraciją rodo ta formulė, kurioje indeksų suma yra 18. Patikriname visas formules:
a) $2 + 2 + 6 + 2 + 4 = 16$ (netinka);
b) $2 + 2 + 6 + 2 + 2 = 14$ (netinka);
c) $2 + 2 + 6 + 2 + 6 = 18$ (tinka);
d) $2 + 2 + 6 = 10$ (netinka).

Atsakymas: S^{2-} elektronų konfigūraciją rodo formulė c.

Užduotys

1. Ką reiškia šie simboliai: a) $2s$; b) $2p$; c) $3d$?
2. Kurioje orbitalėje esančio elektrono energija yra didesnė: $1s$ ar $2s$?
3. Kurioje orbitalėje esančio elektrono energija yra didesnė: a) $2s$ ar $2p$; b) $3s$ ar $3d$? Atsakymą pasitikrinkite pagal 4 paveikslą.
4. Naudodamiesi 4 paveikslu, sudarykite orbitalių diagramas, vaizduojančias nurodytas elektronų konfigūracijas. Kurių elementų neutralūs atomai turi tokias elektronų konfigūracijas:
   a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$;
   b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;
   c) $1s^2 2s^2 2p^5$;
   d) $1s^2 2s^2$?
5. Kurių iš nurodytų atominių dalelių elektroninės konfigūracijos yra $1s^2 2s^2 2p^6$: He; S; F^-; F; Na^+; Na; Ne?

6. Valentiniai elektronai ir periodinė elementų lentelė

Mes ne atsitiktinai tiek daug kalbėjome apie atomo elektroninę sandarą. Su ja labai susijusios elementų cheminės savybės. Atomai gali jungtis sudėtingesnėmis grupėmis tik kokiu nors būdu pasikeitus jų elektroninei sandarai. Tada tarp atomų pradeda veikti tam tikros jėgos, vadinamos **cheminiais ryšiais**. Atomo branduolys labai stipriai traukia vidinių sluoksnių elektronus, todėl jie negali dalyvauti susidarant cheminiams ryšiams. Labai svarbūs yra **valentiniai elektronai**, kuriems priskiriami didžiausios energijos orbitalėse esantys elektronai. **Periodinė elementų lentelė** buvo sudaryta remiantis cheminių savybių panašumu. Vėliau paaiškėjo, kad ji susijusi su atomų elektronine sandara.

Periodinės elementų lentelės horizontaliosios eilės vadinamos **periodais**, o vertikalūs stulpeliai — **grupėmis**. Jau minėjome, kad periodo numeris sutampa su elektronų sluoksnių skaičiumi. Pavyzdžiui, bismutas priklauso 6 periodui, vadinasi, jo elektronai sudaro 6 sluoksnius.

Dvi lentelės kairėje ir šešios dešinėje pusėje esančios grupės kartais vadinamos **pagrindinėmis**. Prie jų numerio rašoma raidė A. Tradiciniai šių grupių numeriai rodo valentinių elektronų skaičių atomuose (8 pav.). Antrajame vadovėlio skyriuje nagrinėsime tik šias grupes, nesigilindami į vidurinąją lentelės dalį.

Tradicinis grupės numeris	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Valentinių elektronų skaičius	1	2	3	4	5	6	7	8
Valentinių elektronų konfigūracija	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6 (helio s^2)
1 periodas	H							He
2 periodas	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3 periodas	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4 periodas	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5 periodas	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6 periodas	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7 periodas	Fr	Ra						

8 pav. Pagrindinės periodinės elementų lentelės grupės

Valentinių elektronų skaičius sutampa su tradiciniu grupės numeriu. Kai kurių grupių elementai turi specialius pavadinimus. IA grupės elementai (išskyrus H) vadinami šarminiais metalais, IIA grupės elementai (išskyrus Be ir Mg) — šarminių žemių metalais, VIIA grupės elementai — halogenais, VIIIA grupės — inertinėmis dujomis.

Elementai, kurių valentiniai elektronai yra tik *s* orbitalėse, vadinami *s* elementais (tai IA ir IIA grupių elementai). Valentinius elektronus *s* ir *p* orbitalėse turintys elementai vadinami *p* elementais (IIIA—VIIIA grupių elementai).

Storesnė linija, išvesta įstrižai *p* elementų bloko, skiria metalus nuo nemetalų. Kairiau šios linijos esantys elementai (kartu su čia nepavaizduotais lentelės vidurinės dalies elementais) priskiriami metalams.

Užduotys

1. Po kiek valentinių elektronų turi šių elementų atomai: a) S; b) Se; c) K; d) B; e) Si?
2. Chloro elektroninė formulė — $1s^22s^22p^63s^23p^5$. Užsirašykite šią formulę ir pabraukite tą jos dalį, kuri rodo, kaip išsidėstę valentiniai elektronai.

7. Metalai ir nemetalai

Cheminiai elementai skirstomi į **metalus** ir **nemetalus**. *Metalo* sąvoka dažniausiai asocijuojasi su tvirtomis konstrukcinėmis medžiagomis, iš kurių gaminami automobiliai, staklės, įrankiai, monetos ir nesuskaičiuojama daugybė kitų daiktų. Metalai kambario temperatūroje yra kietos medžiagos (tik gyvsidabris yra skystas). Dauguma metalų yra kalūs, t. y. juos galima išploti plonais lakštais arba ištempti plona viela. Jie laidūs šilumai ir elektrai. Metalai gerai atspindi šviesą, todėl apšviesti blizga. Bet metališkumas chemine prasme ne visai atitinka buitinį metalo įvaizdį. Ryškiausios metališkosios savybės yra šarminių metalų (IA grupė), iš kurių negaminamos nei monetos, nei įrankiai, nei kitokie daiktai, mat šie metalai greitai reaguoja net su vandeniu. Metalai labai įvairūs, kiekvienas iš jų turi unikalių savybių. Bendros metalų savybės yra šios:

1) metalai linkę atiduoti valentinius elektronus ir virsti teigiamaisiais jonais;
2) dauguma metalų reaguoja su rūgštimis, o metalų oksidai ir hidroksidai — su rūgštimis arba rūgštiniais oksidais ir sudaro druskas.

Kuo daugiau šios savybės pasireiškia, tuo metalas laikomas aktyvesniu. Aktyviausi metalai yra šarminiai ir šarminių žemių metalai (grupės IA ir IIA).

Nemetalai mažai laidūs šilumai ir elektros srovei. Daugelis nemetalų (pavyzdžiui, azotas ir deguonis) kambario temperatūroje yra dujinės medžiagos. Kai kurie (silicis, siera) — trapios kietos medžiagos. Vienas nemetalas — bromas — kambario temperatūroje yra skystas. Svarbiausi nemetalų požymiai yra priešingi metalų požymiams:

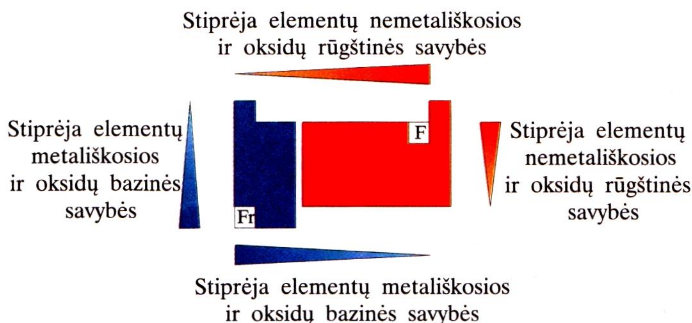
1) nemetalai linkę prisijungti papildomus elektronus ir virsti neigiamaisiais jonais;
2) didelė dalis nemetalų oksidų yra rūgštinės prigimties: tirpdami vandenyje jie sudaro rūgštis. Rūgštinės prigimties nemetalų junginiai gali reaguoti su bazinės prigimties metalų junginiais, sudarydami druskas.

Stipriausiomis nemetališkomis savybėmis pasižymi halogenai (VIIA grupė) ir deguonis.

8 paveiksle parodytoje lentelėje išvesta įstrižainė skiria metalus nuo nemetalų. Kiekvienas periodas prasideda aktyviu metalu. Didėjant atominiam skaičiui, elementų metališkosios savybės silpnėja, o nemetališkosios stiprėja. Tarp metalų ir nemetalų nėra prarajos. Metališkosios ir nemetališkosios savybės kinta pamažu. Todėl elementus, abipus išvestos skirian-

čios linijos, sunku vienareikšmiškai priskirti metalams ar nemetalams. Jie kartais vadinami pusmetaliais[1].

Turbūt jau ne kartą teko įsitikinti, kad gamtoje priešybės traukia viena kitą: teigiamasis krūvis traukia neigiamąjį, šiaurinis magneto polius traukia pietinį ir t. t. Panašiai yra ir su metalais bei nemetalais. Jie yra linkę reaguoti vieni su kitais. Priešybių analogiją galima pratęsti ir toliau. Aktyvių metalų oksidai ir hidroksidai turi bazinių savybių (9 pav.) ir reaguoja su rūgštinės prigimties nemetalų junginiais (rūgštiniais oksidais, rūgštimis).



9 pav. Elementų ir jų oksidų savybių kitimo dėsningumai

Elementų metališkumas ir nemetališkumas yra kokybinės, skaičiais neišreiškiamos savybės. Bet jos glaudžiai susijusios su kai kuriomis kiekybinėmis atomų savybėmis: jonizacijos energija, atomo spinduliu ir elektriniu neigiamumu. Apie šias sąvokas skaitykite kitame poskyryje.

Užduotis

Kokios savybės būdingos metalams ir kokios nemetalams? Sudarykite lentelę, kurios viename stulpelyje būtų metalų savybės, o kitame — atitinkamos nemetalų savybės.

8. Atomo spindulys, jonizacijos energija ir elektrinis neigiamumas

Atomo spindulio sąvoka nėra visiškai vienareikšmė. Taip yra dėl mūsų jau aptartų elektrono savybių. Atomas neturi aiškių ribų. Atomo spindulį galima įvertinti tik netiesioginiais metodais. Šiuolaikiniais tyrimo metodais galima išmatuoti atstumus tarp vienodų atomų centrų (pavyzdžiui, metalo kristalo arba dviatomių molekulių). Pusė to atstumo laikoma atomo spinduliu. Pagrindinių grupių elementų atomų spinduliai schemiškai pavaizduoti 10 paveiksle. Galime pastebėti, kad metalų atomai yra didesni už nemetalų atomus. Kuo didesnis atomas, tuo toliau nuo branduolio yra valentiniai elektronai ir tuo lengviau atomas gali jų netekti.

[1] Pavartę įvairias knygas galite rasti skirtingą skaičių elementų, priskirtų pusmetalių kategorijai. Bet dėl to nekyla didelių problemų. Tai tik rodo, kad nuo metalų iki nemetalų pereinama tolygiai.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 37							He 50
Li 152	Be 111	B 88	C 77	N 70	O 66	F 64	Ne 70
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar 94
K 231	Ca 197	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr 109
Rb 244	Sr 215	In 162	Sn 140	Sb 141	Te 137	I 133	Xe 130
Cs 262	Ba 217	Tl 171	Pb 175	Bi 146	Po 150	At 140	Rn 140

10 pav. Pagrindinių grupių elementų atomų spinduliai pikometrais (1 pm = $1 \cdot 10^{-12}$ m)

Jonizacijos energija. Atimant elektroną iš atominės dalelės, reikia įveikti branduolio trauką, t. y. sunaudoti energiją, vadinamą jonizacijos energija. Galime kalbėti apie *pirmąją jonizacijos energiją, antrąją jonizacijos energiją* ir t. t.

$M(d) \rightarrow M^{+}(d) + e^{-}$, ΔE_1 — pirmoji jonizacijos energija; rodo, kiek energijos reikia sunaudoti norint atimti po vieną elektroną iš 1 molio elemento M atomų;

$M^{+}(d) \rightarrow M^{2+}(d) + e^{-}$, ΔE_2 — antroji jonizacijos energija; rodo, kiek energijos reikia sunaudoti norint atimti po vieną elektroną iš 1 molio M^{+} jonų; ir t. t.

Palyginę 10 ir 11 paveikslus pastebime, jog elementų pirmosios jonizacijos energijos priklauso nuo atomų spindulių. Tai patvirtina anksčiau padaryta išvada, kad didesni atomai lengviau atiduoda valentinius elektronus. Metalų jonizacijos energijos yra gerokai mažesnesnės už nemetalų jonizacijos energijas.

Grupės / Periodai	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 1312							He 2372
2	Li 520	Be 900	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
3	Na 496	Mg 738	Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1520
4	K 419	Ca 590	Ga 579	Ge 762	As 944	Se 941	Br 1140	Kr 1351
5	Rb 403	Sr 550	In 558	Sn 709	Sb 832	Te 869	I 1009	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 503	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At	Rn 1037
7	Fr	Ra						

11 pav. Pagrindinių grupių elementų pirmosios jonizacijos energijos (kJ/mol)

Grupės / Periodai	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 2,1							He
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
3	Na 1,0	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
4	K 0,9	Ca 1,0	Ga 1,7	Ge 1,9	As 2,1	Se 2,4	Br 2,8	Kr 3,00
5	Rb 0,9	Sr 1,0	In 1,6	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe 2,60
6	Cs 0,8	Ba 1,0	Tl 1,6	Pb 1,7	Bi 1,8	Po 1,9	At 2,1	Rn
7	Fr 0,8	Ra 1,0						

12 pav. Pagrindinių grupių elementų elektriniai neigiamumai santykiniais vienetais

Elektrinis neigiamumas yra dydis, nusakantis atomo gebėjimą prisitraukti atomo, su kuriuo jis yra sudaręs ryšį, elektronus. Elektrinis neigiamumas tiesiogiai neišmatuojamas. Plačiausiai naudojama Lainaus Karlio Polingo (*Pauling*) sudaryta santykinė elektrinių neigiamumų skalė. Aktyvių nemetalų elektriniai neigiamumai yra dideli, o aktyvių metalų maži (12 pav.).

Prisiminkite, kad aktyviausi metalai įsikūrę kairiajame apatiniame periodinės lentelės kampe. Aktyvių metalų yra:

a) dideli atomai;

b) mažos jonizacijos energijos (lengvai atiduoda valentinius elektronus);

c) maži elektriniai neigiamumai.

Aktyviausi nemetalai įsikūrę dešiniajame viršutiniame periodinės lentelės kampe. Aktyviausių nemetalų yra:

a) maži atomai;

b) didelės jonizacijos energijos (jie nelinkę atiduoti valentinių elektronų);

c) dideli elektriniai neigiamumai (sudarydami cheminius ryšius, elektronus patraukia į save).

Ne viskas kinta tolygiai. Pavyzdžiui, IIA ir VA grupių elementų pirmosios jonizacijos energijos yra didesnės už gretimų elementų jonizacijos energijas. Tai susiję su tų elementų elektronų konfigūracijomis. IIA grupės elementų valentinės *s* orbitalės yra visiškai užpildytos (ns^2). VA grupės elementų valentinės *p* orbitalės yra pusiau užpildytos. Trijose *p* orbitalėse yra po vieną elektroną (ns^2np^3). Tokios visiškai arba pusiau užpildytos orbitalės stabilizuoja atomą. Kai kuriose vietose galite rasti atomo spindulio kitimų netolygumų.

Užduotys

1. Praeito poskyrio pabaigoje jums buvo užduota sudaryti lentelę, apibendrinančią, kas būdinga metalams ir kas — nemetalams. Pratęskite tą lentelę, papildydami ją informacija apie metalų ir nemetalų kiekybines charakteristikas (atomų spindulius, jonizacijos energijas ir elektrinius neigiamumus).

2. Bet kurio atomo antroji jonizacijos energija ΔE_2 yra didesnė už pirmąją jonizacijos energiją ΔE_1. Savo ruožtu ΔE_3 yra didesnė už ΔE_1 ir ΔE_2. Paaiškinkite, kodėl kiekvieną tolesnę jonizacijos pakopą atitinkanti energija yra didesnė už ankstesnes energijas.

9. Luiso cheminio ryšio teorijos pagrindai

1916—1919 m. amerikiečių mokslininkai Džilbertas Niutonas Luisas (*Lewis*) ir Ervingas Langmiuras (*Langmuir*) bei vokiečių mokslininkas Valteris Koselis (*Kossel*) sukūrė cheminių ryšių teoriją. Dauguma šių mokslininkų sukurtų sąvokų išliko iki šių dienų. Luisas pastebėjo, kad atomai reaguodami keičia savo elektronų konfigūracijas taip, kad jos pasidaro panašios į inertinių dujų elektronų konfigūracijas. Svarbiausieji Luiso teorijos teiginiai yra šie:

1. Sudarant cheminius ryšius, svarbiausi yra valentiniai elektronai.
2. Vieno atomo elektronai gali pereiti kitam atomui. Tuomet susidaro teigiamieji ir neigiamieji jonai. Elektrostatinės traukos jėgos tarp susidariusių jonų vadinamos **joniniu ryšiu**. Joniniai ryšiai susidaro tarp stipriai savo elektriniu neigiamumu besiskiriančių metalų ir nemetalų atomų.
3. Jungiantis artimo elektrinio neigiamumo atomams, susidaro viena ar kelios bendros elektronų poros. Toks ryšys vadinamas **kovalentiniu**. Kovalentiniai ryšiai susidaro tarp nemetalų atomų.
4. Besijungiančių atomų elektroniniai apvalkalai persitvarko taip, kad susidarytų stabilios elektronų konfigūracijos, paprastai sutampančios su inertinių dujų elektronų konfigūracijomis. Dažniausiai tai yra aštuonių elektronų konfigūracija išoriniame sluoksnyje (vadinama **oktetu**).

Luiso teorijoje vartojami specialūs simboliai. Aplinkui įprastinį elemento simbolį taškais vaizduojami valentiniai elektronai. Pavyzdžiui, anglis turi 4 valentinius elektronus ($1s^2\mathbf{2s^22p^2}$). Pagal Luisą ji žymima taip:



Valentiniai elektronai pradeda poruotis tik tada, kai jų skaičius yra didesnis už 4. Taip yra todėl, kad ši teorija buvo sukurta dar iki elektronų sukinio sąvokos suformulavimo.

P a v y z d y s. Parašykite Luiso simbolius šiems elementams: azotui, deguoniui, fluorui ir neonui.

Sprendimas. Azotas yra VA grupės elementas, tad jis turi 5 valentinius elektronus.



Deguonis turi 6 valentinius elektronus (VIA grupė).



Fluoras turi 7 valentinius elektronus (VIIA grupė).



Neonas priklauso inertinių dujų šeimai (VIIIA grupei), tad jis turi 8 valentinius elektronus, t. y. pilną oktetą, ir nesudaro cheminių junginių[1].

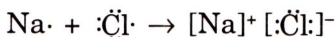


Užduotis

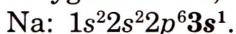
Luiso simboliais pavaizduokite, kokia yra trečiojo periodo elementų valentinių elektronų sluoksnių sandara.

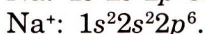
10. Joninis ryšys ir joniniai junginiai

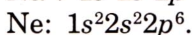
Aktyvūs metalai lengvai atiduoda savo valentinius elektronus, o aktyvūs nemetalai yra linkę prisijungti papildomų elektronų. Taip susidaro jonai. Pagal Luisą jonų susidarymas vaizduojamas šitaip:



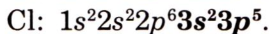
Palyginkite Na, Na^+ ir Ne elektronines formules.

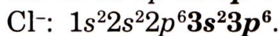

Na: $1s^22s^22p^6\mathbf{3s^1}$.

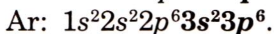

Na^+: $1s^22s^22p^6$.


Ne: $1s^22s^22p^6$.

Matome, kad natrio atomas, atiduodamas vieną elektroną, įgyja elektronų konfigūraciją, sutampančią su labai stabilia neono elektronų konfigūracija. Priešpaskutinis natrio elektronų sluoksnis ($2s^22p^6$) tampa paskutiniu. Jame yra aštuoni elektronai. Chloro atomui, turinčiam 7 valentinius elektronus, paprasčiausia prisijungti dar vieną elektroną ir turėti aštuonis elektronus. Palyginkite Cl, Cl^- ir Ar elektronų konfigūracijas.

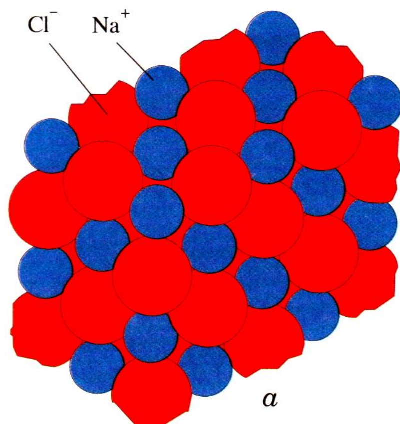

Cl: $1s^22s^22p^6\mathbf{3s^23p^5}$.

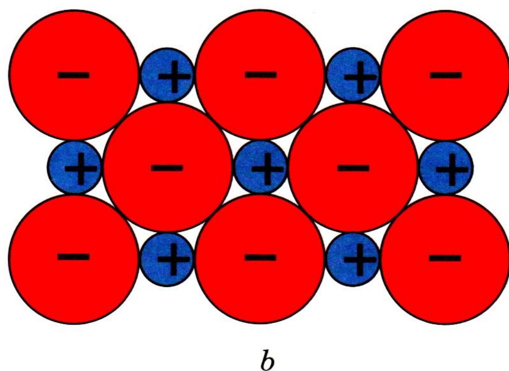

Cl^-: $1s^22s^22p^6\mathbf{3s^23p^6}$.


Ar: $1s^22s^22p^6\mathbf{3s^23p^6}$.

Priešingo ženklo jonai traukia, o tokio pat stumia vieni kitus. Kad traukos ir atostūmio jėgos kompensuotų vienos kitas, jonai išsidėsto tam tikra sistema, vadinama **joniniu kristalu**. Susidaręs junginys vadinamas **joniniu junginiu**. Kiekvienas joninio kristalo jonas sąveikauja su visais jį supančiais jonais, o ne su vienu kuriuo nors iš jų. Todėl joniniuose junginiuose neįmanoma išskirti kokios nors jonų grupės, kurią galėtume pavadinti molekule. Visų kristale esančių jonų sąveika lemia tai, kad joniniai junginiai yra kietos, trapios, aukštoje temperatūroje besilydančios medžiagos. Viena iš labiausiai jums žinomų joninių medžiagų yra valgomoji druska (natrio chloridas NaCl). Jeigu bandysite ant viryklės išlydyti valgomąją druską, to padaryti jums nepavyks. NaCl lydosi aukštesnėje kaip 800°C temperatūroje. Išsirinkite iš valgomosios druskos kuo didesnį kristaliuką ir suduokite į jį, pavyzdžiui, šaukštu. Kristaliukas subyrės į miltelius, bet nesusiplos. Jis yra trapus.

[1] 1962 m. pavyko susintetinti pirmuosius sunkesnių inertinių dujų (Xe, Kr) junginius.





13 pav. Natrio chlorido kristalo fragmentas

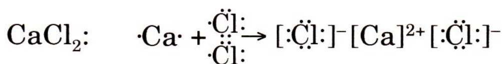
Kristalą sudaro milžiniškas skaičius tvarkingai išsidėsčiusių Na^+ ir Cl^- jonų. Artimiausi kiekvieno Na^+ jono kaimynai yra šeši Cl^- jonai. Artimiausi kiekvieno Cl^- jono kaimynai yra šeši Na^+ jonai. Nė viena jonų grupė natrio chloride neišsiskiria iš kitų savo individualumu. Joninis kristalas yra daugybės jonų bendros sąveikos rezultatas. Joniniai junginiai sudaryti iš jonų, o ne iš molekulių.

13 paveiksle pavaizduota natrio chlorido kristalo sandara. Formulė NaCl nereiškia, jog egzistuoja koks nors realus struktūrinis NaCl vienetas natrio chloride. Ji tik rodo, kad: 1) natrio chloridas yra dviejų elementų Na ir Cl junginys; 2) molinis santykis tarp Na ir Cl yra 1 : 1.

Beveik visi junginiai, kuriuose bent vienas iš elementų metalas, yra joniniai, pavyzdžiui, Na_2O (sudarytas iš Na^+ ir O^{2-} jonų), Na_2SO_4 (sudarytas iš Na^+ ir sudėtinių SO_4^{2-} jonų).

Panagrinėkite, kaip vaizduojamas dar kelių joninių junginių susidarymas pagal Luisą.





Užduotys

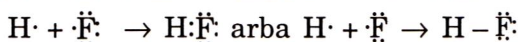
1. Kurie junginiai turėtų būti joniniai: a) HCl; b) NaBr; c) $CaCl_2$; d) H_2O; e) CaO?
2. Apskaičiuokite, po kiek elektronų turi kiekviena atominė dalelė: N^{3-}; O^{2-}; F^-; Ne, Na^+, Mg^{2+} ir Al^{3+}. Palyginkite šių atomonių dalelių elektroninę sandarą.

11. Kovalentinis ryšys ir kovalentiniai junginiai

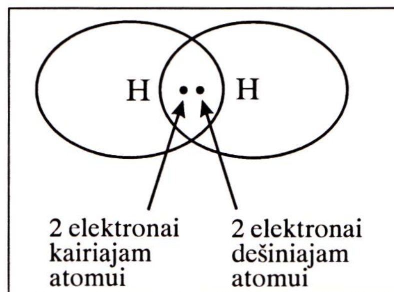
Jungiantis dviem nemetalų atomam, nė vienas iš jų nėra linkęs atiduoti savo elektronų, todėl negali susidaryti jonai. Tuomet atomai sudaro elektronų poras, bendras abiem atomam. Bendrą elektronų porą traukia abiejų atomų branduoliai, todėl atomai negali nutolti vienas nuo kito. Tai

šiek tiek primena virvės traukimo varžybas: dvi komandos tiesiogiai neliečia viena kitos, bet ir nenutolsta viena nuo kitos, nes laikosi įsikibusios tos pačios virvės. Virvė atitinka bendrą elektronų porą. Cheminis ryšys, atsirandantis susidarant bendroms elektronų poroms, vadinamas **kovalentiniu ryšiu**.





Dėl trumpumo vietoj bendrą elektronų porą simbolizuojančių dviejų taškų dažniausiai žymimas brūkšnelis. Luiso teorijoje teigiama, kad susidarant junginiams atominės dalelės turi įgyti elektronų konfigūraciją, sutampančią su inertinių dujų elektronų konfigūracija. Bendrosios elektronų poros elektronai priskiriami abiem ryšį sudarantiem atomam, t. y. jie skaičiuojami du kartus. Anksčiau pavaizduotoje H_2 molekulės susidarymo schemoje kiekvienas H atomas iš pradžių turėjo po vieną valentinį elektroną. Susidarius molekulei ir apie vieną, ir apie kitą H atomą, galima pasakyti, kad jis turi du valentinius elektronus, t. y. tiek, kiek turi He inertinės dujos (14 pav.).



14 pav.

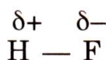
Pateiktoje HF molekulėje vandeniliui tenka du valentiniai elektronai (kaip He atome), o fluorui — aštuoni valentiniai elektronai (kaip Ne atome).

Jeigu jūs su klasės draugu sėdite viename suole, kiekvienas iš jūsų gali pasakyti: „Štai mano suolas!“. Bet kiekvienas kalbate apie tą patį *bendrą* suolą.

Prisiminkime kovalentinio ryšio analogiją su virvės traukimo varžybomis. Įsivaizduokime, kad abi komandos yra visiškai vienodo pajėgumo. Tuomet nė vienai komandai nepavyktų nutempti virvės į savo pusę. Kiek atomai pajėgūs varžytis dėl bendros elektronų poros, išreiškia elektrinis neigiamumas. Jeigu abiejų atomų elektriniai neigiamumai yra vienodi, abu atomai galės visiškai lygiaverčiai sudaryti bendrą elektronų porą. Toks kovalentinis ryšys vadinamas **kovalentiniu nepoliniu ryšiu**. H_2 molekulėje abu atomai yra visiškai vienodi to paties elemento atomai. Ryšys tarp jų yra nepolinis.

Jeigu kurio nors atomo elektrinis neigiamumas yra didesnis, jis pritraukia bendrąją elektronų porą arčiau savo branduolio. Šiuo atveju elektros krūvis tarp susijungusių atomų pasiskirsto netolygiai. Prie elektriškai neigiamesnio atomo kaupiasi neigiamasis krūvis, o prie kito — teigiamasis krūvis. Toks kovalentinis ryšys vadinamas **kovalentiniu poliniu ryšiu**. (Poliškais vadinami objektai, turintys du skirtingų savybių taškus.) H ir F atomų elektriniai neigiamumai yra skirtingi, todėl HF molekulėje yra kovalentinis polinis ryšys. F atomas dar nėra tikras F^- jonas,

bet pradeda į jį panašėti. Prie jo kaupiasi nedidelis neigiamasis krūvis (sakoma „dalinis krūvis“, žymima δ–). Prie H atomo kaupiasi dalinis teigiamasis krūvis (δ+).



HF molekulėje yra du poliai — teigiamasis ir neigiamasis. Prie skirtingų molekulės galų kaupiasi skirtingi krūviai. Visa molekulė yra elektriškai neutrali.

Kovalentinis polinis ryšys yra savotiškas tarpinis joninio ir kovalentinio nepolinio ryšio atvejis. Tai rodo, kad visi cheminiai ryšiai yra bendros prigimties. Realūs ryšiai gali turėti abiejų ryšių savybių. Apie ryšio tipą geriausiai spręsti iš elektrinių neigiamumų skirtumo (žr. 3 lentelę).

3 lentelė

Cheminio ryšio tipo priklausomybė nuo elektrinio neigiamumo skirtumo

Elektrinių neigiamumų skirtumas	**Ryšio tipas**	**Tarp kurių elementų pasireiškia**
Lygus nuliui	Kovalentinis nepolinis	Tarp to paties nemetalo atomų ir vienodo elektrinio neigiamumo nemetalų atomų
Neviršija 1,6	Kovalentinis polinis	Tarp skirtingo elektrinio neigiamumo nemetalų
Didesnis už 1,6	Joninis	Tarp metalų ir nemetalų atomų

Nors dažniausiai laikoma, kad tarp metalų ir nemetalų susidaro joniniai ryšiai, tikslesnes išvadas galima daryti tik apskaičiavus elektrinių neigiamumų skirtumus. Pavyzdžiui, aliuminis su halogenais gali sudaryti junginius AlF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$ ir AlI_3. Apskaičiavę elektrinių neigiamumų skirtumus, gauname, kad Al—F atveju jis yra 2,5 (joninis ryšys), Al—Cl atveju — 1,5 (kovalentinis polinis ryšys), Al—Br atveju — 1,3 (kovalentinis polinis ryšys), Al—I atveju 0,6 (kovalentinis polinis ryšys). Bandymų duomenys patvirtina, kad aliuminio chloridas yra kovalentiškas. Pavyzdžiui, egzistuoja molekulės, kurių sudėtis išreiškiama chemine formule Al_2Cl_6.

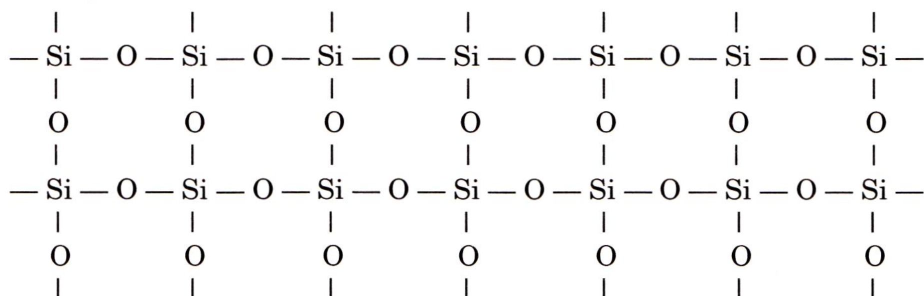
Kuo didesnis atomų elektrinių neigiamumų skirtumas, tuo jų sudarytas cheminis ryšys turės stipresnius joninio ryšio požymius. Kiekvieną konkretų cheminį ryšį galima įvertinti pagal tai, kiek jis joniškas ir kiek kovalentiškas. Elektrinių neigiamumų skirtumas 1,6 atitinka atvejį, kai joniškumas ir kovalentiškumas yra išreikšti maždaug vienodai, todėl būtent ši vertė buvo pasirinkta kaip skiriamoji joninių ir kovalentinių ryšių riba.

Junginiai, kuriuose tarp atomų pasireiškia kovalentiniai ryšiai, vadinami **kovalentiniais junginiais**. Joninis ryšys sieja visus vieno kristalo jonus kaip visumą, o kovalentinis ryšys sieja tik kuriuos nors atomus. Kai ryšys joninis, elektrostatinė sąveika veikia visą erdvę aplink joną, todėl toks ryšys vadinamas nekryptingu. Kovalentinė sąveika pasireiškia tarp tam tikrų atomų, todėl kovalentinis ryšys vadinamas kryptingu. Kai ryšys kovalentinis, sąveikaujančių atomų skaičius būna baigtinis. (Elektrostatinės prigimties joninį ryšį gali sudaryti milžiniškas skaičius jonų, todėl jis vadinamas **neįsotinamu**. Kai sąveika kovalentinė, kiekvienas atomas gali sudaryti tik tam tikrą skaičių kovalentinių ryšių, todėl sakoma, kad kovalentinis ryšys yra **įsotinamas**. Kovalentinių ryšių skaičius, kurį

gali sudaryti atomas, vadinamas valentingumu.) **Kovalentiniai junginiai dažniausiai yra molekulinės sandaros**; juose galima išskirti savarankiškai galinčias egzistuoti atomų grupes, turinčias visas chemines tos medžiagos savybes. Tokios atomų grupės vadinamos molekulėmis. Kadangi kovalentinį ryšį sudarančių atomų skaičius baigtinis, kovalentiniai junginiai lydosi palyginti žemoje temperatūroje. Pavyzdžiui, visi puikiai pažįstate molekulinės sandaros medžiagą cukrų $C_{12}H_{22}O_{11}$. Valgomosios druskos namų sąlygomis nepavyks išlydyti, o cukrų — puikiausiai galima. Gal ne vienas esate tai daręs gamindamas karamelę. Kodėl cukrus lengviau lydosi nei valgomoji druska? Todėl, kad stiprios kovalentinės sąveikos pasireiškia tik tarp nedidelio skaičiaus atomų: 12 C atomų, 22 H atomų ir 11 O atomų. Kiekvieną cukraus molekulę sudaro 12 + 22 + 11 = 45 atomai. Tarp pačių molekulių sąveika yra daug silpnesnė. Lydant cukrų, cheminiai ryšiai cukraus molekulėse nenutrūksta. Visai kitokia situacija yra natrio chloride. Net ir nedideliame jo kristale gali būti iki 10^{22} stipriai sąveikaujančių jonų. Lydant natrio chloridą, ardosi joniniai ryšiai. Tam reikia gerokai daugiau energijos, t. y. aukštesnės temperatūros.

Nemažai kovalentinių mažos molinės masės medžiagų yra skysčiai (pavyzdžiui, H_2O) arba dujos (pavyzdžiui, CO_2, O_2), t. y. jų lydymosi temperatūros yra dar žemesnės nei cukraus.

Tačiau ir kovalentinės medžiagos gali sudaryti labai daug atomų apimančias struktūras — kovalentinius kristalus. Tokios yra smėlis SiO_2, deimantas, grafitas. Kiekvienas tokio kristalo atomas sudaro kovalentinius ryšius su tam tikru skaičiumi kitų atomų, kurie savo ruožtu yra sudarę ryšius su dar kitais atomais. Tokiu būdu visi kristalo atomai yra sujungiami į vieną sudėtingą grupę. Panagrinėkime detaliau smėlio SiO_2 sandarą. Jame nėra molekulių, sudarytų iš vieno silicio atomo ir dviejų deguonies atomų. Labai supaprastintai smėlio struktūrą galėtume pavaizduoti taip:



Nesunku pastebėti, kas SiO_2 kristale kovalentiniais ryšiais visi atomai sudaro visumą. Kaip ir joninėse medžiagose, čia negalime išskirti kurios nors atomų grupės, kurią galėtume pavadinti molekule. Cheminė formulė SiO_2 rodo tik tai, kad molinis santykis tarp silicio ir deguonies yra 1 : 2. Kovalentinės medžiagos, kurių sandara panaši į smėlio, labai sunkiai lydosi (4 lentelė). (Smėlį išlydyti yra dar sunkiau nei valgomąją druską.) Tai visai suprantama. Išlydyti smėlį — reiškia nutraukti kovalentinius ryšius.

4 lentelė

Joninių ir kovalentinių junginių savybių lyginimas

Joniniai junginiai	Kovalentiniai junginiai (molekuliniai)	Kovalentiniai junginiai (nemolekuliniai)
NaCl, Na_2O, NaOH, Na_2SO_4 1. Aukšta lydymosi temperatūra.	CO_2, SO_3, CCl_4 1. Žema lydymosi temperatūra. Didelė dalis šių medžiagų yra dujos arba skysčiai, kita dalis — lengvai besilydančios medžiagos.	SiO_2, deimantas 1. Labai aukšta lydymosi temperatūra.
2. Daugelis joninių medžiagų tirpsta poliniuose tirpikliuose, pavyzdžiui, vandenyje.	2. Dauguma kovalentinių medžiagų netirpsta poliniuose tirpikliuose.	2. Netirpsta nei poliniuose, nei nepoliniuose tirpikliuose.
3. Didžioji dalis joninių junginių netirpsta nepoliniuose tirpikliuose, pavyzdžiui, benzine.	3. Dauguma tirpsta nepoliniuose tirpikliuose. Pavyzdžiui, aliejaus, tepalų dėmes galima išvalyti benzinu.	
4. Kietosios medžiagos — nelaidžios elektros srovei, bet išlydytos — laidžios elektros srovei, nes lydale jonai gali laisvai judėti.	4. Nelaidūs elektros srovei nei kietoje, nei skystoje, nei dujinėje būsenoje.	4. Dažniausiai nelaidžios elektros srovei medžiagos, bet, pavyzdžiui, grafitas, laidus elektros srovei.
5. Ištirpinti vandenyje — laidūs elektros srovei, nes tirpale yra jonų, galinčių judėti elektros lauke.	5. Tirpios vandenyje kovalentinės medžiagos dažniausiai nesudaro jonų, o jų tirpalai — nelaidūs elektros srovei. Tik kai kurios kovalentinės medžiagos, (HCl, HNO_3, H_2SO_4) ištirpintos vandenyje, gali jonizuotis, todėl jų tirpalai yra laidūs elektrai.	

Užduotys

1. Išrinkite formules medžiagų, kurias galima pavadinti joninėmis: SO_2(d); $CaCl_2$(k); CH_3CH_2OH(s); HCl(d); NaCl(k); $CaSO_4$(k); KF(k); BaO(k); CH_3COOH(s); H_2(d).
2. Kuri iš nurodytų medžiagų turėtų lydytis aukštesnėje temperatūroje:
   a) KCl ar gliukozė $C_6H_{12}O_6$;
   b) SO_3 ar K_2O;
   c) P_2O_5 ar Li_2SO_4?

12. Empirinės ir molekulinės formulės

Geriau susipažinę su joniniu ir kovalentiniu ryšiu, pamatėme, kad ne visos medžiagos yra sudarytos iš molekulių. Visos joninės medžiagos ir dalis kovalentinių medžiagų yra nemolekulinės sandaros. Todėl junginio cheminė formulė ne visada simbolizuoja molekulę. Natrio chloride NaCl

negalima kurios jonų grupės pavadinti molekule. Lygiai taip pat silicio diokside SiO_2 negalima kurios nors atomų grupės pavadinti molekule. Kita vertus, cukrus tikrai yra sudarytas iš molekulių, kurių sudėtį rodo formulė $C_{12}H_{22}O_{11}$. Kad apie molekulinės ir nemolekulinės sandaros medžiagas galėtume kalbėti vienodai, yra įvesta formulinio vieneto sąvoka. Grįžkite prie 13 paveikslo, vaizduojančio NaCl sandarą.

Natrio chlorido kristale galime išskirti bet kurią Na^+ bei Cl^- jonų porą ir pavadinti ją formuliniu vienetu. Vienas Na^+ ir vienas Cl^- jonas nesudaro kokio nors tikro struktūrinio vieneto, bet kiekybiškai formulinis vienetas atspindi elementų molinį santykį visame natrio chlorido kristale: tiek viename formuliniame vienete, tiek visame natrio chlorido kristale natrio jonų yra tiek pat kaip ir chlorido jonų.

Paimkime kitą joninę medžiagą — kalcio chloridą, kuriame chlorido jonų yra dvigubai daugiau nei kalcio jonų. Todėl kalcio chlorido formulinį vienetą sudaro vienas Ca^{2+} jonas ir du Cl^- jonai (formulė $CaCl_2$). Trumpiau tariant, formulinio vieneto sudėtį atspindi junginio formulė. Tokiose kovalentinėse medžiagose, kaip silicio dioksidas (tai jau matėme anksčiau), nėra jokių SiO_2 molekulių. Silicio dioksidą sudaro milžiniškas skaičius vienas su kitu susijungusių Si ir O atomų (žr. 11 poskyrį). Deguonies atomų silicio diokside yra dvigubai daugiau negu silicio atomų, todėl formulinį vienetą sudaro vienas silicio atomas ir du deguonies atomai. Tai išreiškiama formule SiO_2.

Molekulinės sandaros medžiagų formulinis vienetas ir molekulė yra tas pats.

Formuliniu vienetu galima vadinti sąlyginę arba realią struktūrinę dalelę, kurios sudėtis atspindi viso junginio kiekybinę sudėtį. NaCl, $CaCl_2$, SiO_2 atveju formulinis vienetas yra sąlyginė dalelė, o $C_{12}H_{22}O_{11}$ atveju formulinis vienetas yra reali dalelė, kurią vadiname molekule. Tam tikra prasme galima teigti, kad formulinis vienetas yra formulės atitikmuo medžiagoje.

Formulės, kurios rodo tik molinį santykį tarp junginį sudarančių elementų, vadinamos **empirinėmis formulėmis**. Nemolekulinės sandaros medžiagoms (joninėms, kaip NaCl, ir kovalentinėms, kaip SiO_2) galima parašyti tik empirines formules. Molekulinėms medžiagoms galima parašyti empirines ir molekulines formules. Pavyzdžiui, vandenilio peroksido molekulių sudėtį rodo molekulinė formulė H_2O_2. Empirinė vandenilio peroksido formulė yra HO. (Empirinė formulė yra pati paprasčiausia formulė, kurioje yra mažiausias indeksų rinkinys). Kalbant apie vandenilio peroksidą, ja nurodoma tik tiek, kad šioje medžiagoje vandenilio ir deguonies atomų kiekiai sutampa (1 : 1). **Molekulinė formulė** rodo realiai egzistuojančių molekulių kokybinę ir kiekybinę sudėtį. Pavyzdžiui, formulė H_2O_2 rodo, kad vandenilio peroksido molekules sudaro du H ir du O atomai.

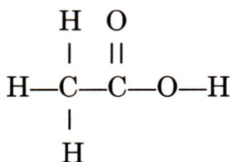
Molekulinė formulė gali sutapti su empirine arba skirtis nuo jos kelis kartus (5 lentelė). Pavyzdžiui, visų alkenų empirinė formulė yra CH_2.

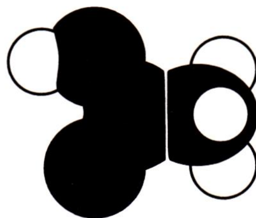
5 lentelė

Empirinės ir molekulinės formulės

Medžiaga	Empirinė formulė	Molekulinė formulė
Metanalis	CH_2O	CH_2O
Acto rūgštis	CH_2O	$(CH_2O)_2$ arba CH_3COOH
Gliukozė	CH_2O	$(CH_2O)_6$ arba $C_6H_{12}O_6$

Molekulinės sandaros junginiams dar galima sudaryti struktūrines formules, rodančias, kokia tvarka ir kokiais ryšiais atomai yra sujungti molekulėmis. Struktūrinėse formulėse atomai sujungiami tokiu skaičiumi brūkšnelių, kiek bendrų elektronų porų jie sudaro. Acto rūgšties struktūrinė formulė yra tokia:





15 pav. Acto rūgšties modelis

Molekulės yra erdviniai kūnai. Pavaizduota acto rūgšties struktūrinė formulė nerodo, kaip atomai išsidėstę erdvėje. Molekulių erdvinę sandarą aiškiausiai perteikia molekulių modeliai (15 pav.).

13. Junginio formulės sudarymas

Įvairiais bandymais galima surinkti kiekybinę informaciją apie cheminius junginius ir panaudoti tai sudarant junginio formulę. Cheminės formulės indeksai rodo molinį santykį tarp elementų, tad sudaryti formulę — reiškia sužinoti tą molinį santykį. Panagrinėkime kelis formulės sudarymo uždavinius.

1 pavyzdys. Atlikus tam tikras chemines reakcijas buvo įrodyta, kad junginio elementų sudėtis masės dalimis yra: natrio 29,1%, sieros 40,5% ir deguonies 30,4%. Sudarykite šio junginio empirinę formulę.

Duota: $w(\mathrm{Na}) = 29{,}1\%$;
$w(\mathrm{S}) = 40{,}5\%$;
$w(\mathrm{O}) = 30{,}4\%$.

Sudaryti: junginio formulę $Na_xS_yO_z$.

Sprendimo metmenys. Šiame uždavinyje nurodyti tik santykiniai dydžiai, nenurodytas konkretus junginio kiekis. Tuomet mes patys

galime jį pasirinkti. Kadangi nurodyti masės procentai, labai patogu pasirinkti 100 g junginio $Na_xS_yO_z$. Tolesnį sprendimo planą nurodysime tokia schema:

100 g $Na_xS_yO_z$ (pasirenkame) → m(Na) → n(Na); m(S) → n(S); m(O) → n(O) } n(Na) : n(S) : n(O) = x : y : z

Sprendimas. Pasinaudoję masės dalies formule (arba spręsdami mintinai), lengvai gauname, kad 100 g junginio $Na_xS_yO_z$ yra 29,1 g Na, 40,5 g S ir 30,4 g O.

$n = m/M$

n(Na) = 29,1 $\cancel{g}$/23 $\cancel{g}$/mol = 1,265 mol

n(S) = 40,5 $\cancel{g}$/32 $\cancel{g}$/mol = 1,266 mol

n(O) = 30,4 $\cancel{g}$/16 $\cancel{g}$/mol = 1,90 mol

Santykis tarp junginio formulės indeksų sutampa su elementų kiekių santykiu.

$x : y : z = 1{,}265 : 1{,}266 : 1{,}90 \; | : 1{,}265$

Gautą santykį reikia paversti nedidelių sveikų skaičių santykiu. Tam visus elementų kiekius dalijame iš mažiausio skaičiaus, šiuo atveju iš 1,265.

$x : y : z = 1 : 1 : 1{,}50 \; | \cdot 2$

Kadangi dalydami negavome sveikų skaičių, bandome parinkti tokį daugiklį, kuris gautą santykį paverstų sveikų skaičių santykiu. Šiuo atveju toks daugiklis yra 2.

$x : y : z = 2 : 2 : 3$.

Atsakymas: junginio empirinė formulė — $Na_2S_2O_3$.

---

2 p a v y z d y s. Sudeginus angliavandenilio bandinį, susidarė 1,45 g anglies dioksido ir 0,792 g vandens. Sudarykite angliavandenilio empirinę formulę.

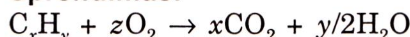
Duota: $m(CO_2)$ = 1,45 g;
$m(H_2O)$ = 0,792 g.

Sudaryti: formulę C_xH_y.

Sprendimo metmenys. Visa anglis, buvusi pradiniame angliavandenilyje, perėjo į CO_2, o visas vandenilis — į H_2O.

$m(CO_2) \rightarrow n(CO_2) \rightarrow n(C)$
$m(H_2O) \rightarrow n(H_2O) \rightarrow n(H)$ } $n(C) : n(H) = x : y$

Sprendimas.



$C_xH_y + zO_2 \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O$

$M(CO_2)$ = 44 g/mol; $M(H_2O)$ = 18 g/mol

$n = m/M$

$n(CO_2)$ = 1,45 $\cancel{g}$/44 $\cancel{g}$/mol = 0,03295 mol

Cheminė formulė CO_2 rodo, kad $n(C) = n(CO_2)$, vadinasi:
$n(C) = 0{,}03295$ mol;
$n(H_2O) = 0{,}792$ g/18 g/mol = 0,044 mol.
Cheminė formulė H_2O rodo, kad $n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = 2 \cdot 0{,}044$.
mol = 0,088 mol
$x : y = 0{,}03295 : 0{,}088 \quad |: 0{,}03295$
$x : y = 1 : 2{,}67 \quad |\cdot 3$
$x : y = 3 : 8$
Atsakymas: sudeginto angliavandenilio empirinė formulė — C_3H_8.

3 pavyzdys. Išanalizavus angliavandenilį, buvo nustatyta, kad anglies ir vandenilio masių santykis jame yra 6 : 1. Šio angliavandenilio molinė masė — 84 g/mol. Sudarykite angliavandenilio molekulinę formulę.

Duota: $m(C) : m(H) = 6 : 1$;
$M(C_xH_y) = 84$ g/mol.

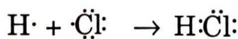
Sprendimas. Masių santykis 6 : 1 rodo, kad bet kuriame angliavandenilio bandinyje anglies masė yra 6 kartus didesnė už vandenilio masę. Sprendimui galime pasirinkti tokį angliavandenilio kiekį, kuriame yra, pavyzdžiui, 6 g anglies. Atitinkamai jame bus 1 g vandenilio. Mases perskaičiuojame kiekiu moliais.
$n = m/M$
$n(C) = 6$ g/12 g/mol = 0,5 mol
$n(H) = 1$ g/1 g/mol = 1 mol
$x : y = 0{,}5 : 1 \quad |: 0{,}5$
$x : y = 1 : 2$
Angliavandenilio empirinė formulė — CH_2. Žinome, kad empirinė formulė yra paprasčiausia junginio formulė. Molekulinė formulė kažkiek kartų gali skirtis nuo empirinės. Molekulinei formulei sudaryti galima panaudoti molinę masę.
$M_r(CH_2) = 12 + 2 \cdot 1 = 14$; $M(CH_2) = 14$ g/mol
Tikroji molinė masė yra 84 : 14 = 6 kartais didesnė. Vadinasi, molekulinė formulė yra $(CH_2)_6$ arba C_6H_{12}.
Atsakymas: angliavandenilio molekulinė formulė — C_6H_{12}.

Užduotys

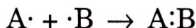
1. Junginio sudėtis masės dalimis: natrio — 33,33%, azoto — 20,29% ir deguonies — 46,38%. Sudarykite junginio empirinę formulę.
2. Sudeginus 5,75 g organinio junginio, kuriame yra anglies, vandenilio ir deguonies, susidarė 11 g anglies dioksido ir 6,75 vandens. Sudarykite sudeginto junginio empirinę formulę. Atkreipkite dėmesį, kad dalis deguonies, esančio CO_2 ir H_2O, yra iš sudeginto junginio, o kita dalis — iš degimui sunaudoto deguonies.

14. Koordinacinė sąveika

Iki šiol nagrinėjome tik tokius kovalentinio ryšio atvejus, kai dvi dalelės, turėdamos po vieną nesuporuotą elektroną, sudaro bendrąją elektronų porą:



arba apibendrintai



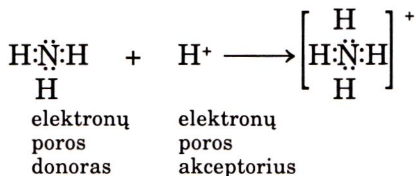
Kovalentinis ryšys gali susidaryti ir kitaip: viena iš dalelių turi cheminiams ryšiams nepanaudotą elektronų porą (ji vadinama *laisvąja elektronų pora*), o kita — tuščią orbitalę.



Abiem atvejais susidaro lygiai toks pats kovalentinis ryšys. Skiriasi tik ryšio sudarymo būdas. Dalelė A: yra elektronų poros *donoras*, o dalelė B — elektronų poros *akceptorius*. Toks kovalentinio ryšio susidarymo būdas vadinamas koordinaciniu.

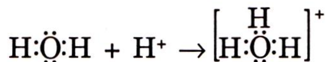
Viena iš dalelių, galinti būti elektronų poros akceptoriumi, yra H^+ jonas. Vandenilio atomas turi tik vieną elektroną, o jo branduolį sudaro vienintelis protonas. Vandenilio elektronų konfigūracija: [↑] arba $1s^1$.

Netekęs vieno elektrono, vandenilio atomas H virsta dalele H^+, kuri yra ne kas kita, kaip protonas. Bet kurio kito elemento atomai, netekę elektronų, virsta teigiamaisiais jonais, kurie turi ir branduolį, ir elektronų. Dalelė H^+ yra „plikas" vandenilio branduolys be elektronų apvalkalo. Todėl H^+ yra ypač maža dalelė, kuri daugelyje cheminių aplinkų negali egzistuoti savarankiškai. Ji jungiasi prie kitų molekulių ar jonų, turinčių laisvų elektronų porų. Taip susidaro jonai NH_4^+ (amonio jonas) ir H_3O^+ (oksonio jonas).



Visi keturi ryšiai tarp N ir H atomų amonio jone yra kovalentiniai poliniai. Neįmanoma nustatyti, kuris iš tų ryšių susidarė koordinaciniu, o kuris įprastu būdu. Teigiamasis krūvis tenka visam jonui NH_4^+, o ne kuriam nors iš atomų, todėl ženklas „+" parašytas už skliaustų.

Panašiai galima pavaizduoti oksonio jono susidarymą.



H^+ jonai vandenyje niekada nebūna vieni. Jie jungiasi prie vandens molekulių, sudarydami ne tik oksonio (H_3O^+), bet dar sudėtingesnius jonus ($H_9O_4^+$). Kad būtų paprasčiau, H^+ jonas vandenyje žymimas $H^+(aq)$, nepamirštant, kad tai tik supaprastintas žymėjimas.

Užduotys

1. Amonio jone NH_4^+ azotas sudaro keturis ryšius su vandenilio atomais. Ar visi keturi ryšiai yra vienodi?
2. Su keliais vandenilio atomais deguonis yra sudaręs ryšius oksonio H_3O^+ jone?

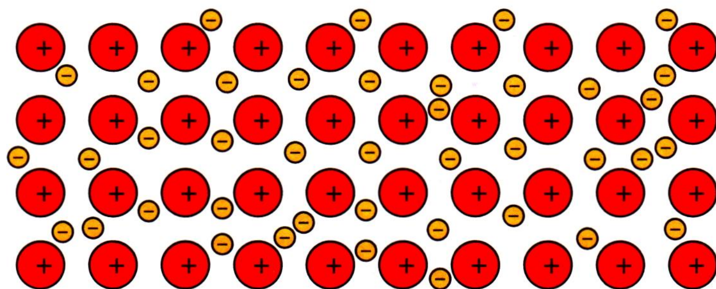
15. Metališkasis ryšys

Metalų sandaros ir savybių neįmanoma paaiškinti nei joniniais, nei kovalentiniais ryšiais. Metalai yra kristalinės medžiagos, kuriose veikia **metališkasis ryšys**. Toks ryšys susidaro dėl to, kad metalai gali atiduoti savo valentinius elektronus. Metalo atomai „atsikrato“ savo valentinių elektronų, kurie pasidaro bendri visam kristalui, ir patys virsta teigiamaisiais jonais. Valentiniai metalo elektronai nepriklauso kuriam nors vienam metalo atomui, todėl vadinami laisvaisiais elektronais. Laisvieji elektronai sudaro savotišką „elektronų jūrą“, kurioje „mirksta“ metalo jonai (16 pav.). Nors toks metališkojo ryšio apibūdinimas yra gerokai supaprastintas, jo pakanka kai kurioms metalų savybėms paaiškinti. Norint smulkiau panagrinėti metališkąjį ryšį, reikia daugiau žinių apie cheminius ryšius.

Metalai laidūs elektrai dėl to, kad valentiniai elektronai laisvi. Sukūrus potencialų skirtumą tarp dviejų metalo strypo galų (prijungiant jį prie srovės šaltinio), laisvieji elektronai kryptingai juda metalu. Kiek elektronų iš srovės šaltinio „įeina“ į metalinį strypą viename jo gale, tiek pat „išeina“ iš jo kitame gale.

Laisvųjų elektronų ir šviesos sąveikos pobūdis lemia tai, kad metalai yra neskaidrūs ir blizga.

Metalų kristalai dėl metališkojo ryšio lengvai deformuojami. Metalus galima išploti, padaryti iš jų vielą ir pan. Deformuojamų metalų jonai pasistumia, bet dėl to ryšiai nenutrūksta. Laisvieji elektronai akimirksniu persiskirsto prisiderindami prie naujos metalų jonų tvarkos. Palygindami galime pasakyti, kad tokiose medžiagose, kaip deimantas ar silicio dioksidas, bendroji elektronų pora priklauso tik dviem atomam. Dėl deformacijos pasikeitus tų atomų tarpusavio padėčiai, cheminiai ryšiai nutrūksta. Šios medžiagos yra trapios.

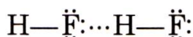


16 pav. Metališkasis ryšys

16. Vandenilinis ryšys

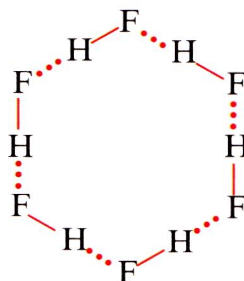
Jeigu cheminiai ryšiai susidarytų tik tarp atomų, dauguma mažesnės molinės masės medžiagų būtų dujos. Bet egzistuoja dar viena sąveikos forma — tarpmolekulinės jėgos. Nuo molekules veikiančių jėgų priklauso skysčių ir kietų medžiagų savybės. Stipriausia tarpmolekulinė sąveika vadinama **vandeniliniu ryšiu**.

Nagrinėdami koordinacinę sąveiką, mes jau kalbėjome apie tai, kad vandenilio atomas gerokai skiriasi nuo kitų. Tas pats vandenilio išskirtinumas pasireiškia tokiose molekulėse, kuriose jis yra sudaręs ryšius su labai elektriškai neigiamais elementais: fluoru, deguoniu arba azotu. Ryšiai H—F, H—O ir H—N labai poliški. Bendroji elektronų pora yra labai pasislinkusi į F, O arba N pusę. „Nuskriaustasis" H atomas pasidaro panašus į H^+ joną ir gali sudaryti papildomą ryšį su kitoje molekulėje esančia labai elektriškai neigiamo elemento laisvąja elektronų pora.



Vandenilis sudaro du ryšius: vieną įprastinį kovalentinį polinį ryšį, kuris pavaizduotas brūkšniu ir vieną gerokai silpnesnį, kuris pavaizduotas punktyrine linija. Pastarasis ryšys vadinamas vandeniliniu ryšiu, tuo pabrėžiant, kad jame visada dalyvauja H atomai. Vandenilinis ryšys savo savybėmis yra panašus į kovalentinį ryšį. Skirtumas tik tas, kad jis yra 10—20 kartų silpnesnis už įprastinį kovalentinį ryšį.

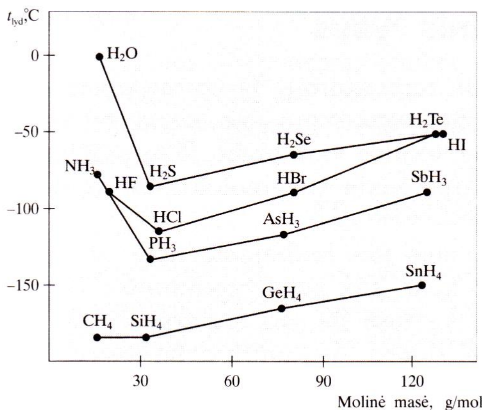
Dėl vandenilinio ryšio vandenilio fluorido HF molekulės gali jungtis tarpusavyje. HF dujose yra aptiktos $(HF)_6$ molekulės (17 pav.).



17 pav. Vandeniliniai ryšiai vandenilio fluorido dujose

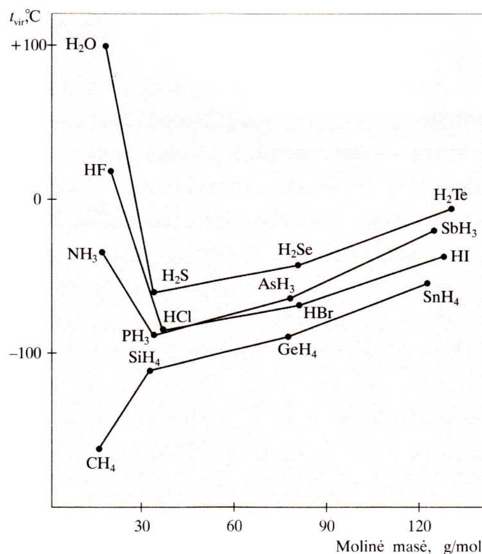
Didelė dalis HF molekulių yra susijungusios į ciklines $(HF)_6$ molekules. Kiekvienas H atomas sudaro ryšius su dviem F atomais: vieną tvirtesnį (kovalentinį polinį), kitą silpnesnį (vandenilinį). H atomai sudaro jungtį tarp dviejų F atomų.

Vandenilinio ryšio susidarymo pasekmė yra neįprastai didelės hidridų HF, H_2O ir NH_3 lydymosi ir virimo temperatūros (18 ir 19 pav.). Kuo lengvesnės molekulės, tuo žemesnėje temperatūroje lydosi ir verda iš jų sudarytos medžiagos. Tai puikiai tinka IVA grupės elementams. Bet lygindami VA, VIA ir VIIA grupių elementų hidridų savybes pastebime, kad NH_3, H_2O ir HF lydymosi ir virimo temperatūros neatitinka bendrų dėsnių. Šiose medžiagose tarp molekulių veikia papildomi ryšiai. Jeigu nebūtų vandenilinių ryšių, vandens virimo temperatūra būtų apie 200°C žemesnė ir įprastinėje temperatūroje vanduo būtų dujinės būsenos. Žinant, koks svarbus gyvybei vanduo, galime teigti, kad be vandenilinių ryšių gyvybės nebūtų. Tuo labiau, kad nuo vandenilinių ryšių priklauso baltymų struktūra ir savybės.



18 pav. Vandeniliniai ryšiai ir lydymosi temperatūra

Kuo didesnė molekulinio hidrido molinė masė, tuo aukštesnė jo lydymosi temperatūra. Šis dėsningumas puikiai tinka IVA grupės molekuliniams hidridams. Iš jų mažiausią molinę masę turi metanas, tad jo lydymosi temperatūra yra žemiausia. VA, VIA ir VIIA grupių mažiausios molinės masės hidridai — NH_3, H_2O ir HF — lydosi aukštesnėje temperatūroje nei tų pačių grupių sunkesnieji hidridai. Taip yra todėl, kad tarp NH_3, H_2O ir HF molekulių susidaro papildomi (vandeniliniai) ryšiai.

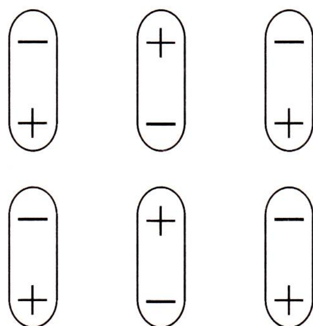


19 pav. Vandeniliniai ryšiai ir virimo temperatūra

Dėl vandenilinių ryšių amoniakas, vanduo ir vandenilio fluoridas verda daug aukštesnėje temperatūroje nei panašūs didesnės molinės masės junginiai.

Kai kuriose molekulėse vandenilinis ryšys susidaro tarp atskirų tos pačios molekulės fragmentų. Tada jis vadinamas vidiniu, arba intramolekuliniu, vandeniliniu ryšiu. Tokie vandeniliniai ryšiai lemia baltymų struktūrą.

Vandenilinis ryšys yra stipriausia, bet ne vienintelė tarpmolekulinės traukos forma. Visos silpnesnės sąveikos formos vadinamos bendru **van der Valso** (*Waals*) **jėgų** vardu. Šios jėgos yra susijusios su pastoviu arba laikinai atsirandančiu molekulių poliškumu. Dėl elektrostatinės sąveikos polinėms molekulėms būdinga sudaryti tvarkingą struktūrą, tačiau tam trukdo šiluminis molekulių judėjimas (20 pav.). Todėl van der Valso jėgos nepajėgios tvarkingai surikiuoti visų molekulių. Medžiagos, kurias sudaro polinės molekulės, dažniausiai lydosi ir verda aukštesnėje temperatūroje, negu tos medžiagos, kurias sudaro panašios molinės masės nepolinės molekulės. Pavyzdžiui, butano C_4H_{10} molekulės yra nepolinės, o acetono $(CH_3)_2CO$ — polinės. Abiejų medžiagų molinės masės yra vienodos. Butanas verda –0,5°C temperatūroje, o acetonas — +56,2°C temperatūroje.



20 pav. Polinių molekulių išsidėstymas

Dėl elektrostatinės sąveikos visos molekulės turėtų išsirikiuoti tvarkingai, bet šiluminis molekulių judėjimas ardo susidarančią tvarką

Reikėtų skirti ryšių poliškumą nuo molekulių poliškumo. Pavyzdžiui, molekulėje CCl_4 visi ryšiai yra kovalentiniai poliniai, bet pati molekulė yra nepolinė, nes atomai išsidėstę simetriškai.

Užduotys

1. Metanas, etanas, propanas ir butanas kambario temperatūroje yra dujos, o atitinkami alkoholiai (metanolis, etanolis ir t. t.) — skysčiai. Kodėl?
2. Metanas ir etanas blogai tirpsta vandenyje, o metanolis ir etanolis gerai tirpsta vandenyje. Kaip tai paaiškinti?

17. Vieninės medžiagos

Medžiagos, sudarytos iš vieno elemento atomų, vadinamos **vieninėmis medžiagomis**. Medžiagos, kurias sudaro keli elementai, vadinamos **sudėtinėmis**. Tas pats elementas gali sudaryti kelias vienines medžiagas, vadinamas **alotropinėmis atmainomis**. Tik nedidelė dalis vieninių medžiagų yra molekulinės sandaros. Jas reikėtų prisiminti:

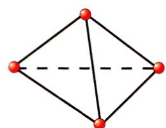
H_2(d); F_2(d); Cl_2(d); Br_2(s); I_2(k); O_2(d); O_3(d) (ozonas); S_8(k); N_2(d); P_4(k) (baltasis fosforas).

Šios vieninės medžiagos reakcijų lygtyse rašomos molekulinėmis formulėmis. Tik fosforas ir siera dažniausiai žymimi atomų simboliais (P arba S).

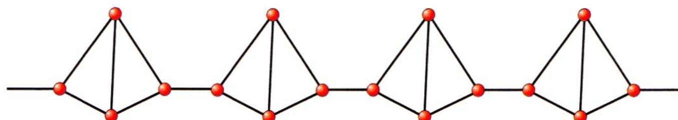
Inertinės dujos sudarytos iš atskirų atomų: He(d); Ne(d); Ar(d); Kr(d); Xe(d); Rn(d).

Kai kurie nemetalai sudaro kovalentines vienines medžiagas, kuriose milžiniškas atomų skaičius yra susijungę vieni su kitais, sudarydami vientisą atomų tinklą (deimantas, grafitas) arba ilgas polimerines molekules (raudonasis fosforas) (21 pav.).

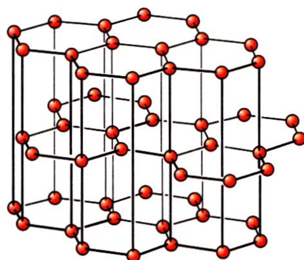
Metalų vieninėse medžiagose veikia metališkasis ryšys, apimantis visus metalo kristale esančius atomus. Kaip sudarytas metališkasis ryšys, jau nagrinėjome. Metalų vieninės medžiagos žymimos atitinkamo metalo cheminiu simboliu be indeksų. Prireikus skliaustuose gali būti nurodoma



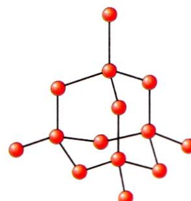
Baltasis fosforas



Raudonasis fosforas



Grafitas



Deimantas

21pav. Baltojo bei raudonojo fosforo, grafito ir deimanto sandara

metalo atmaina, pavyzdžiui, Sn(pilkasis), Sn(baltasis) šios dvi alavo atmainos skiriasi viena nuo kitos metalo atomų (jonų) išsidėstymo tvarka kristalinėje struktūroje.

Užduotys

1. Kurios formulės yra vieninių, o kurios sudėtinių medžiagų: $CH_3CH(OH)CH_3$; $CuCl_2$; S_8(rombinė); S_8(monoklininė); $CaBr_2$; P(raudonasis); O_3; Fe; $NaNO_3$; $CH_3CH_2CH_3$? Nurodykite kiekvienos medžiagos pavadinimą.
2. Ir druskos, ir metalai yra kristalinės medžiagos. Metalai gerai praleidžia elektros srovę. O druskos, nors jų kristalai sudaryti iš jonų, yra dielektrikai. Kodėl? Ištirpinus druskas vandenyje arba išlydžius gaunami elektrai laidūs tirpalai ir lydalai. Kaip tai paaiškinti?

18. Svarbiausios sudėtinių medžiagų klasės

Sudėtinės medžiagos yra nepalyginamai įvairesnės už vienines. Nagrinėjant cheminių junginių savybes, patogu išskirti tokias pagrindines junginių klases:

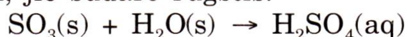
1) oksidai (Na_2O, CaO, SO_3, CO_2);
2) hidridai (NaH, CaH_2, NH_3, H_2S);
3) metalų hidroksidai (NaOH, $Ca(OH)_2$);
4) rūgštys (H_2SO_4, HNO_3, H_2CO_3);
5) druskos (Na_2SO_4, $CaCO_3$).

Trumpai aptarkime kiekvieną junginių klasę.

Oksidai

Oksidais vadinami cheminiai junginiai, sudaryti iš deguonies ir dar vieno elemento. Pavyzdžiui, CaO, SO_2 ir t. t. Oksidus galima skirstyti į rūgštinius, bazinius, amfoterinius ir indiferentinius.

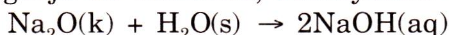
1) *Rūgštiniai oksidai.* Dauguma nemetalų oksidų yra rūgštiniai. Reaguodami su vandeniu, jie sudaro rūgštis.



$$SO_3(s) + H_2O(s) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

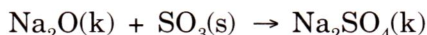
Su vandeniu nereaguoja SiO_2 ir B_2O_3, bet juos atitinkančios rūgštys (H_2SiO_3, H_3BO_3) egzistuoja.

2) *Baziniai oksidai.* Dauguma metalų oksidų yra baziniai. Būdingiausi baziniai oksidai reaguoja su vandeniu, sudarydami hidroksidus.



$$Na_2O(k) + H_2O(s) \rightarrow 2NaOH(aq)$$

Rūgštiniai ir baziniai oksidai gali reaguoti tarpusavyje, sudarydami druskas.



$$Na_2O(k) + SO_3(s) \rightarrow Na_2SO_4(k)$$

Kita vertus, baziniai oksidai gali reaguoti su rūgštimis, o rūgštiniai oksidai — su hidroksidais.



$$CaO(k) + 2HNO_3(aq) \rightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + H_2O(s)$$



$$CO_2(d) + 2KOH(aq) \rightarrow K_2CO_3(aq) + H_2O(s)$$

3) *Amfoteriniai oksidai.* Tai dvejopos prigimties oksidai. Jiems būdingos ir rūgštinių, ir bazinių oksidų savybės. Amfoteriškumu pasižyminčius

Stiprėja oksidų rūgštinės savybės

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		F_2O
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7

Stiprėja oksidų bazinės savybės (kairėje, žemyn)

Stiprėja oksidų rūgštinės savybės (dešinėje, aukštyn)

Stiprėja oksidų bazinės savybės

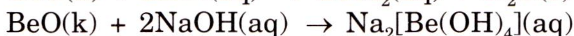
22 pav. Oksidų rūgštinių ir bazinių savybių kitimas

Palyginę su 9 paveikslu, pastebėsite, jog kuo stipresnės elemento metališkosios savybės, tuo ryškesnės oksido bazinės savybės. Kita vertus, kuo stipresnės elemento nemetališkosios savybės, tuo ryškesnės oksido rūgštinės savybės. Bazinius oksidus nuo rūgštinių skiria amfoteriniai oksidai, kurie paveiksle pažymėti spalva. Būdingi metalų oksidai yra joninės medžiagos, o nemetalų oksidai — molekulinės medžiagos.

oksidus sudaro elementai, periodinėje lentelėje esantys metalų ir nemetalų sandūroje (22 pav.). Vienas iš amfoterinių oksidų — BeO. Jis gali reaguoti su rūgštimis ir metalų hidroksidais.



$$BeO(k) + 2HCl(aq) \rightarrow BeCl_2(aq) + H_2O(s)$$

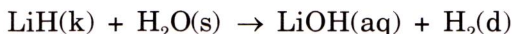


$$BeO(k) + 2NaOH(aq) \rightarrow Na_2[Be(OH)_4](aq)$$

4) *Indiferentiniai oksidai.* Nemetalai gali sudaryti tokius oksidus, kurie nereaguoja nei su rūgštimis, nei su metalų hidroksidais. Tokie, pavyzdžiui, yra CO, NO.

Hidridai

Hidridais vadinami cheminiai junginiai, sudaryti iš vandenilio ir dar vieno elemento. Pavyzdžiui, KH, H_2Se. Metalų hidridai yra joniniai junginiai. Viena iš svarbiausių joninių hidridų savybė — reagavimas su vandeniu.



$$LiH(k) + H_2O(s) \rightarrow LiOH(aq) + H_2(d)$$

Nemetalų hidridai yra molekuliniai junginiai, kurių rūgštinė-bazinė prigimtis kinta priklausomai nuo elemento padėties periodinėje lentelėje. Tiek perioduose, tiek grupėse, didėjant elemento atominiam numeriui, nemetalų hidridų rūgštinės savybės stiprėja. Palyginkime antrojo periodo molekulinius hidridus CH_4, NH_3, H_2O ir HF. Metanas CH_4 nereaguoja nei su rūgštinės, nei su bazinės prigimties medžiagomis. Amoniakas NH_3 yra vandenyje labai tirpios dujos. Jam būdingos silpnos bazinės savybės. Vanduo yra amfoterinis junginys, o HF(aq) — silpnoji rūgštis. Taip pat kinta ir, pavyzdžiui, junginiai H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te. Stipriausiomis rūgštinėmis savybėmis pasižymi H_2Te tirpalai (23 pav.).

Rūgštinės savybės stiprėja

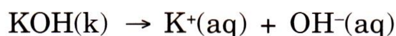
IVA	VA	VIA	VIIA
CH_4	NH_3	H_2O	HF
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
	SbH_3	H_2Te	HI

Rūgštinės savybės stiprėja

23 pav. Hidridų rūgštinių savybių kitimas

Metalų hidroksidai

Tai joniniai junginiai, sudaryti iš metalo katijonų ir OH^- anijonų. Aktyvių metalų hidroksidai gerai tirpsta vandenyje. Tirpdami jie disocijuoja į jonus.



$$KOH(k) \rightarrow K^+(aq) + OH^-(aq)$$

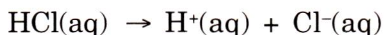
Metalų hidroksidai dar vadinami bazėmis, bet **bazėmis** galime vadinti ir kitus junginius, kuriuos tirpinant vandenyje susidaro $\mathbf{OH^-}$ jonų. Pavyzdžiui, su vandeniu šiek tiek reaguoja amoniakas NH_3 (susidaro NH_4^+ ir OH^- jonai), todėl jis irgi vadinamas baze.

Rūgštys

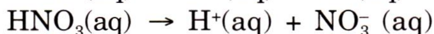
Tai molekuliniai junginiai. Juose yra vandenilis ir vadinamoji rūgšties liekana[1]. Pavyzdžiui $H_2\mathbf{SO_4}$ (sieros rūgštis; rūgšties liekana paryškinta), $H_2\mathbf{SO_3}$ (sulfito rūgštis), $H\mathbf{NO_3}$ (azoto rūgštis), $H_3\mathbf{PO_4}$ (fosforo rūgštis), $H_2\mathbf{CO_3}$ (anglies rūgštis), $H_2\mathbf{SiO_3}$ (silicio rūgštis), $\mathbf{CH_3COO}H$ (acto rūgštis), $H\mathbf{ClO_4}$ (perchlorato rūgštis). Visose išvardytose rūgštyse yra deguonies, todėl jos vadinamos deguoninėmis rūgštimis.

Dalies molekulinių hidridų vandeniniai tirpalai irgi vadinami rūgštimis. Pavyzdžiui, H**Cl**(aq) (druskos rūgštis, arba vandenilio chlorido rūgštis), H**Br**(aq) (vandenilio bromido rūgštis), H**F**(aq) (vandenilio fluorido rūgštis), H**I**(aq) (vandenilio jodido rūgštis), $H_2\mathbf{S}$(aq) (vandenilio sulfido rūgštis). Šios rūgštys vadinamos nedeguoninėmis, nes jose nėra deguonies.

Tirpinant rūgštis vandenyje, tarp rūgšties ir vandens molekulių vyksta tam tikra sąveika, dėl kurios molekulės suyra į jonus, kovalentiniai poliniai ryšiai nutrūksta.



$$HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$



$$HNO_3(aq) \rightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Rūgščių tirpaluose visada yra hidratuotų H^+ jonų, kurie gali būti vaizduojami oksonio jonais — H_3O^+ arba paprasčiausiai — $H^+(aq)$. Abu žymėjimai yra sąlyginiai, nes realiai tirpale yra dar sudėtingesnių darinių, pavyzdžiui, $H_9O_4^+$.

Metalų hidroksidai dar iki tirpinimo sudaryti iš jonų. Tirpinant metalo hidroksidą, jonai iš kristalinės gardelės pereina į tirpalą. Tokį procesą priimta vadinti **disociacija**. Rūgštys yra molekulinės medžiagos. Jonai susidaro, kai vanduo veikia rūgšties molekules. Jonų susidarymo iš molekulių procesas paprastai vadinamas **jonizacija**.

Vienos rūgštys tirpale yra visiškai jonizuotos, t. y. visos rūgšties molekulės yra virtusios jonais. Tokios rūgštys vadinamos stipriosiomis. Jų yra labai nedaug. Pačios svarbiausios stipriosios rūgštys išvardytos 6 lentelėje.

Rūgštys, kurios jonizuojasi silpnai, t. y. kurių tirpaluose tik nedidelė dalis molekulių yra virtusios jonais, vadinamos silpnosiomis. Silpnųjų rūgščių jonizacija yra grįžtamasis procesas[2].

---

[1]Svarbiausių rūgščių liekanos surašytos tirpumo lentelės kairiajame stulpelyje.
[2]Grįžtamumo sąvoką smulkiau nagrinėsime vėliau.

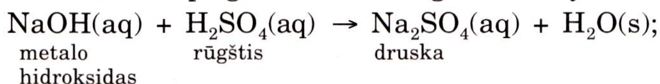
6 lentelė

Stipriosios rūgštys

Rūgštis	Jos pavadinimas	Anijonas	Anijono pavadinimas
$HCl(aq)$	Druskos rūgštis	Cl^-	Chlorido jonas
$HBr(aq)$	Vandenilio bromido rūgštis	Br^-	Bromido jonas
$HI(aq)$	Vandenilio jodido rūgštis	I^-	Jodido jonas
$HNO_3(aq)$	Azoto (arba nitrato) rūgštis	NO_3^-	Nitrato jonas
$HClO_4(aq)$	Perchlorato rūgštis	ClO_4^-	Perchlorato jonas
$H_2SO_4(aq)$	Sieros rūgštis	HSO_4^- SO_4^{2-}	Vandenilio sulfato jonas Sulfato jonas

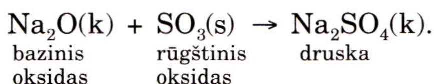
Druskos

Druskos yra joniniai junginiai, sudaryti iš rūgšties liekanos anijonų ir metalo arba amonio NH_4^+ katijonų. Druskos susidaro reaguojant tarpusavyje rūgštinės ir bazinės prigimties medžiagoms. Pavyzdžiui:



$$NaOH(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + H_2O(s);$$

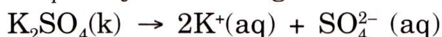
metalo hidroksidas — rūgštis — druska



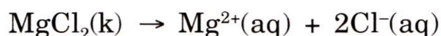
$$Na_2O(k) + SO_3(s) \rightarrow Na_2SO_4(k).$$

bazinis oksidas — rūgštinis oksidas — druska

Viena iš svarbesnių druskų savybių — tirpumas vandenyje. Pagal šį požymį druskos skirstomos į tirpias ir netirpias. Nuo druskų tirpumo priklauso kai kurių cheminių reakcijų eiga, todėl druskų tirpumo lentelę visada reikia turėti po ranka. Tirpdamos vandenyje, druskos disocijuoja į jonus (metalo arba NH_4^+ katijonus ir rūgšties liekanos anijonus).



$$K_2SO_4(k) \rightarrow 2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$



$$MgCl_2(k) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

Užduotys

1. Suskirstykite nurodytus oksidus į 4 grupes — rūgštinius, bazinius, amfoterinius ir indiferentinius: CO_2, CO, Rb_2O, SO_3, N_2O_5, NO, Cl_2O_7, BaO, Ga_2O_3, PbO_2.
2. Kokioms klasėms galima priskirti šiuos junginius: $Ca(OH)_2$, CaO, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaBr_2$, CO_2, H_2CO_3, Na_2CO_3, $KClO_4$, KOH.
3. Parašykite šių junginių disociacijos (arba jonizacijos) lygtis: KOH, Na_2CO_3, $HClO_4$.

19. Elektrolitai ir neelektrolitai. Joninės reakcijų lygtys

Medžiagos, kurios išlydytos arba ištirpintos sudaro jonus, vadinamos **elektrolitais**. Jų tirpalai ir lydalai yra laidūs elektros srovei. Medžiagos, kurios nei tirpaluose, nei lydaluose nesudaro jonų, vadinamos **neelektrolitais**.

Elektrolitai dar skirstomi į stipriuosius ir silpnuosius. Stiprieji elektrolitai visiškai disocijuoja (jonizuojasi) į jonus, t. y. tokios medžiagos tirpaluose (arba lydaluose) egzistuoja tik jonų pavidalu. Stipriųjų elektrolitų klasei priklauso druskos, šarminių bei šarminių žemių metalų hidroksidai ir stipriosios rūgštys. Silpnieji elektrolitai menkai jonizuojasi. Didžioji dalis medžiagos lieka molekulių pavidalu. Silpnieji elektrolitai yra silpnosios rūgštys, amoniakas NH_3, vanduo ir dar kai kurie junginiai.

Cheminės reakcijos, kuriose dalyvauja elektrolitai, gali būti vaizduojamos **joninėmis lygtimis**. Joninėje lygtyje jonais vaizduojami šie stiprieji elektrolitai:

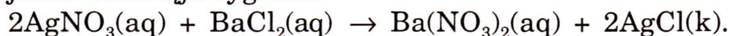
a) tirpios druskos;

b) tirpūs metalų hidroksidai;

c) stipriosios rūgštys.

Visi kiti junginiai (silpnieji elektrolitai, netirpūs elektrolitai ir neelektrolitai) vaizduojami nedisocijavę (nejonizuoti).

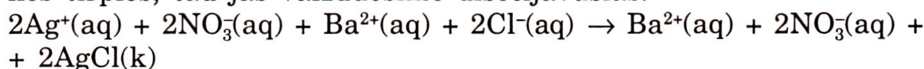
P a v y z d y s. Sumaišius sidabro nitrato ir bario chlorido tirpalus, susidaro sidabro chlorido nuosėdos. Tokia cheminė reakcija vaizduojama bendrąja lygtimi:



$2AgNO_3(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + 2AgCl(k)$.

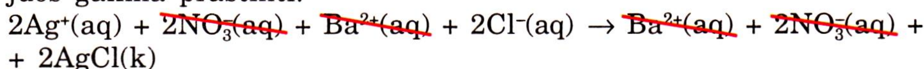
Sudarykite šį kitimą vaizduojančią joninę ir sutrumpintą joninę lygtis.

Sprendimas. Visos keturios reakcijos lygtyje nurodytos medžiagos yra druskos. Tirpios druskos vaizduojamos disocijavusios į jonus. Lygtyje yra tik viena netirpi druska (žr. tirpumo lentelę knygos pabaigoje) — tai AgCl, kurią perrašysime taip, kaip buvo. Kitos druskos tirpios, tad jas vaizduosime disocijavusias.



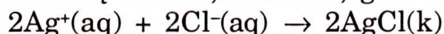
$2Ag^+(aq) + 2NO_3^-(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) +$
$+ 2AgCl(k)$

Taip parašę lygtį, matome, kad kai kurie jonai nereaguoja, todėl juos galima prastinti.



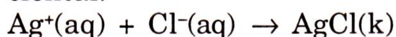
$2Ag^+(aq) + \cancel{2NO_3^-(aq)} + \cancel{Ba^{2+}(aq)} + 2Cl^-(aq) \rightarrow \cancel{Ba^{2+}(aq)} + \cancel{2NO_3^-(aq)} +$
$+ 2AgCl(k)$

Perrašę tik tai, kas liko, gauname sutrumpintą joninę lygtį.



$2Ag^+(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow 2AgCl(k)$

Patartina visą lygtį padalyti iš 2 tam, kad būtų mažiausi jos koeficientai.



$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(k)$

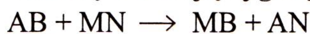
Pastaba. Sutrumpinta joninė lygtis rodo tuos jonus, kurie iš tikrųjų dalyvauja sąveikoje. Kad susidarytų AgCl nuosėdos, būtina sumaišyti tirpalą, kuriame yra sidabro jonų (tai gali būti $AgNO_3$, $AgClO_4$, t. y. tirpūs sidabro junginiai) su tirpalu, kuriame yra chlorido jonų (pavyzdžiui, HCl, KCl, $MgCl_2$ ir kitų chloridų tirpalai). Kadangi AgCl nuosėdos susidaro bet kada, kai tik viename tirpale atsiranda Ag^+ ir Cl^- jonų, nagrinėta reakcija gali būti panaudota Ag^+ arba Cl^- jonams atpažinti.

Užduotys

1. Sudarykite jonines ir sutrumpintas jonines reakcijų lygtis. Nepamirškite, kad jonais vaizduojamos tik tirpios druskos, tirpūs metalų hidroksidai ir stipriosios rūgštys. Vadovaukitės tirpumo lentele. Jeigu turite galimybę, pabandykite atlikti dalį arba visas nurodytas reakcijas praktiškai:
   a) $AgNO_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow AgCl(k) + HNO_3(aq)$;
   b) $NaOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(s)$;
   c) $3Ca(NO_3)_2(aq) + 2Na_3PO_4(aq) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(aq) + 6NaNO_3(aq)$;
   d) $CaCl_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow CaCO_3(aq) + 2NaCl(aq)$;
   e) $CaCO_3(k) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(s) + CO_2(d)$;
   f) $CuO(k) + 2HCl(aq) \rightarrow CuCl_2(aq) + H_2O(s)$;
   g) $CH_3COONa(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + NaCl(aq)$.
2. Šiame vadovėlio poskyryje nagrinėjome joninę reakcijos lygtį $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(k)$. Sudarykite bent tris bendrąsias reakcijų lygtis, atitinkančias šią joninę lygtį.

20. Mainų reakcijos tirpaluose

Visos praėjusio poskyrio tekste ar užduotyse minimos reakcijos priklauso mainų reakcijų grupei. Mainų reakcijų lygčių bendras pavidalas yra:



$$AB + MN \longrightarrow MB + AN$$

(palyginkite su ankstesnio poskyrio lygtimis)

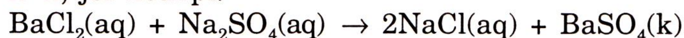
Taigi **mainų reakcijomis** vadinamos tokios reakcijos, kurių metu junginiai apsikeičia savo sudėtinėmis dalimis. Parašyti mainų reakcijos lygtį nesudėtinga: paprasčiausiai sukeičiame junginio fragmentus vietomis. Bet ne visos mainų reakcijos vyksta. *Mainų reakcija gali vykti, jeigu* tarp reakcijos produktų (t. y. dešiniosios lygties pusėje parašytų junginių) yra nors vienas:

a) netirpus junginys;
b) dujinis junginys;
c) silpnas elektrolitas (pavyzdžiui, silpnoji rūgštis, vanduo).

Jeigu nors viena sąlyga įvykdyta, mainų reakcija gali vykti.
Kitais žodžiais tariant, tirpaluose mainų reakcijos vyksta susidarant netirpesniems arba mažiau jonizuotiems junginiams.

1 p a v y z d y s. Ar gali vykti mainų reakcija, sumaišius dviejų druskų tirpalus: $BaCl_2(aq)$ ir $Na_2SO_4(aq)$? Jeigu galite, sudarykite joninę ir sutrumpintą joninę reakcijos lygtis.

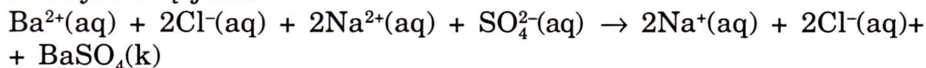
Sprendimas. Pirmiausia sudarykime bendrąją reakcijos lygtį, nenagrinėdami, ar tokia reakcija galima. Tam sukeiskime bario ir natrio jonus vietomis. Kadangi abu produktai yra druskos, lentelėje pasitikrinkime, koks jų tirpumas, ir nurodykime: aq, jei druska tirpi, ir k, jei netirpi.



$BaCl_2(aq) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + BaSO_4(k)$

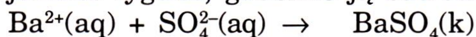
Viena iš galinčių susidaryti druskų yra netirpi, todėl parašyta mainų reakcija vyksta. Perrašykime lygtį jonine forma. Tirpios druskos

yra disocijavusios, tad jas vaizduosime jonais. Netirpių druskų neskaidysime į jonus.


$Ba^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + 2Na^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2Na^{+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + BaSO_4(k)$

Parašyta lygtis vadinama jonine.

Kai kurie jonai reakcijos metu niekaip nepakinta. Išbraukę juos iš joninės lygties, gausime ją sutrumpintą.

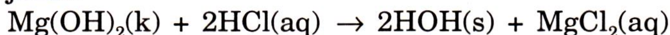

$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(k)$

Sutrumpintoje joninėje lygtyje lieka tik tos dalelės, kurios keičia savo būseną. Tokioje lygtyje aiškiai matyti, kas svarbiausia reakcijai. Mūsų sudaryta sutrumpinta joninė lygtis rodo, kad sumaišius *bet kurį tirpalą, turintį bario jonų* (pavyzdžiui, $Ba(NO_3)_2(aq)$, $BaBr_2(aq)$ ir kitus tirpius bario junginius) su *bet kuriuo tirpalu, turinčiu sulfato jonų*, visada susidarys $BaSO_4$ nuosėdos. Tokias reakcijas galima taikyti, kai norima atpažinti Ba^{2+} ir SO_4^{2-} jonus.

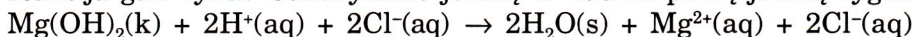
Pabandykite parašyti dar tris bendrąsias reakcijų lygtis, kurios atitiktų mūsų ką tik sudarytą sutrumpintą joninę lygtį.

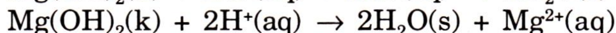
2 p a v y z d y s. Ar vyks reakcija, užpylus $Mg(OH)_2(k)$ nuosėdas druskos rūgštimi? Jei taip, sudarykite joninę ir sutrumpintą joninę lygtis.

Sprendimas. Parašykime bendrąją mainų reakcijos lygtį ir nurodykime visų medžiagų būsenas. Vietomis keičiasi magnio ir vandenilio jonai.


$Mg(OH)_2(k) + 2HCl(aq) \rightarrow 2HOH(s) + MgCl_2(aq)$

Šiuo atveju negali susidaryti netirpių junginių. Bet vienas iš reakcijos produktų yra silpnas elektrolitas. Tai vanduo. Vadinasi, tokia mainų reakcija gali vykti. Sudarykime joninę ir sutrumpintą joninę lygtis.


$Mg(OH)_2(k) + 2H^{+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \rightarrow 2H_2O(s) + Mg^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$

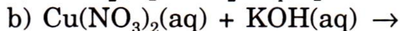

$Mg(OH)_2(k) + 2H^{+}(aq) \rightarrow 2H_2O(s) + Mg^{2+}(aq)$

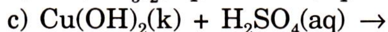
Mainų reakcijos tarp hidroksidų ir rūgščių dar vadinamos neutralizacijos reakcijomis.

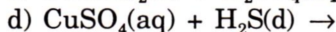
Užduotys

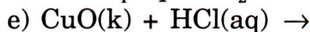
1. Baikite rašyti bendrąsias mainų reakcijų lygtis ir nuspręskite, ar tokios reakcijos vyksta. Prie visų medžiagų pridėkite tinkamas būsenos nuorodas: aq, k, s, d. Jeigu reakcija galima, sudarykite joninę ir sutrumpintą joninę lygtis.

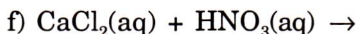

a) $CuCl_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow$

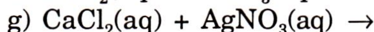

b) $Cu(NO_3)_2(aq) + KOH(aq) \rightarrow$

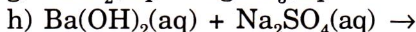

c) $Cu(OH)_2(k) + H_2SO_4(aq) \rightarrow$

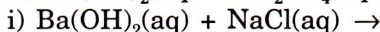

d) $CuSO_4(aq) + H_2S(d) \rightarrow$


e) $CuO(k) + HCl(aq) \rightarrow$

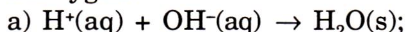

f) $CaCl_2(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow$


g) $CaCl_2(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow$


h) $Ba(OH)_2(aq) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow$


i) $Ba(OH)_2(aq) + NaCl(aq) \rightarrow$

2. Parašykite po dvi bendrąsias lygtis, atitinkančias šias sutrumpintas jonines lygtis:


a) $H^{+}(aq) + OH^{-}(aq) \rightarrow H_2O(s);$

b) $Al(OH)_3(k) + 3H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3H_2O(s)$;
c) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(k)$;
d) $CaCO_3(k) + 2H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(d) + H_2O(s)$;
e) $CaSO_3(k) + 2H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_2(d) + H_2O(s)$.

21. Oksidacijos laipsnis

Apibūdinant ir klasifikuojant cheminių elementų junginius, labai naudinga oksidacijos laipsnio sąvoka.

Oksidacijos laipsniu vadinamas *sąlyginis* krūvis, kuris tektų atomui junginyje, jeigu visi ryšiai būtų tik joniniai.

Apskaičiuojant elementų oksidacijos laipsnius, nebūtina žinoti tikslios junginių sandaros. Pakanka mokėti naudotis keliomis paprastomis taisyklėmis. Tos pačios taisyklės taikomos ir joniniams, ir kovalentiniams junginiams. 7 lentelėje oksidacijos laipsnio apskaičiavimo taisyklės išvardytos *prioriteto mažėjimo tvarka* (t. y. jeigu kelios taisyklės prieštarauja viena kitai, reikia laikytis taisyklės, kurios numeris mažesnis)[1].

7 lentelė

Oksidacijos laipsnio apskaičiavimo taisyklės

Taisyklės	**Svarbiausi atvejai, kai** dėl prieštaravimo ankstesnėms taisyklėms **taisyklė negalioja**
1. Vieninėse medžiagose atomų oksidacijos laipsniai lygūs nuliui.	
2. Visų formulinį vienetą sudarančių atomų (jonų) oksidacijos laipsnių suma lygi nuliui. Joną sudarančių atomų oksidacijos laipsnių suma lygi jono krūviui.	
3. IA grupės metalų oksidacijos laipsniai junginiuose yra +1, o IIA grupės metalų +2.	
4. Vandenilio oksidacijos laipsnis junginiuose yra +1, o fluoro –1.	Metalų hidriduose (pavyzdžiui, NaH, CaH_2) vandenilio oksidacijos laipsnis yra –1.
5. Deguonies oksidacijos laipsnis junginiuose yra –2.	Peroksiduose (H_2O_2, Na_2O_2) deguonies oksidacijos laipsnis yra –1, junginyje OF_2 deguonies oksidacijos laipsnis +2.
6. Binariniuose[2] junginiuose su metalais VIIA grupės elementų oksidacijos laipsnis yra –1, VIA grupės elementų –2 ir VA grupės elementų –3.	

[1]Šios taisyklės tinka tik palyginti nesudėtingoms medžiagoms. Nenustebkite, jeigu naudodamiesi jomis gausite trupmenines oksidacijos laipsnių vertes.
[2] Binariniais vadinami junginiai, sudaryti iš dviejų elementų.

P a v y z d y s: Nurodykite visų elementų oksidacijos laipsnius: O_3, B_2O_3, NO_3^- , KH, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$.

Sprendimas.

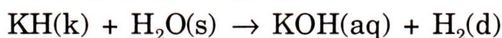
a) O_3 (ozonas). Tai vieninė medžiaga. Pagal 1 taisyklę deguonies oksidacijos laipsnis šioje medžiagoje yra 0.

b) B_2O_3 (boro oksidas). Pagal 5 taisyklę deguonies oksidacijos laipsnis yra −2. Pažymėję boro oksidacijos laipsnį x, galime parašyti lygtį: $2x + 3\cdot(-2) = 0$. Išsprendę lygtį gausime: $x = +3$.

c) NO_3^- (nitrato jonas). Pažymėkime azoto oksidacijos laipsnį x. Deguonies oksidacijos laipsnis yra −2. Nurodytoji dalelė — jonas, kurio krūvis yra −1. Pagal 2 taisyklę joną sudarančių atomų oksidacijos laipsnių suma turi būti lygi jono krūviui, šiuo atveju −1. Galime sudaryti lygtį: $x + 3\cdot(-2) = -1$, kurią išsprendę gausime $x = +5$.

d) KH (kalio hidridas). Pagal 3 taisyklę kalio oksidacijos laipsnis turi būti +1, o pagal 4 taisyklę vandenilio oksidacijos laipsnis irgi lygus +1. Bet tokiu atveju būtų pažeista 2 taisyklė, nes formulinį vienetą sudarančių atomų oksidacijos laipsnių suma būtų +2. Nepamirškite, kad taisyklės buvo surašytos prioriteto mažėjimo tvarka. Atsiradusį prieštaravimą tarp 2, 3 ir 4 taisyklių galime išspręsti atmesdami tolimiausiąją taisyklę. Todėl pažymėkime H oksidacijos laipsnį x ir sudarykime lygtį $1 + x = 0$, iš kur $x = -1$.

Pastaba. Metalų hidridai (vandenilio ir metalų binariniai junginiai) yra joniniai junginiai, sudaryti iš metalo katijonų ir H^- anijonų. Jonai H^- negali egzistuoti vandeniniuose tirpaluose; metalų hidridai labai greitai reaguoja su vandeniu.



$KH(k) + H_2O(s) \rightarrow KOH(aq) + H_2(d)$

e) H_2O_2 (vandenilio peroksidas). Nagrinėdami šį junginį, vėl susidursime su keliomis prieštaringomis taisyklėmis. Akivaizdu, kad priskyrę vandeniliui oksidacijos laipsnį +1, o deguoniui −2, pažeistume 2 taisyklę. Todėl atsisakome vėlesnės taisyklės ir deguonies oksidacijos laipsnį pažymime x. Tada $2\cdot(+1) + 2x = 0$. Iš čia $x = -1$.

Pastaba. Peroksiduose tarp dviejų deguonies atomų yra kovalentinis ryšys. Atomų jungimosi tvarka vandenilio perokside yra H—O—O—H. Atkreipkite dėmesį, kad kiekvienas deguonies atomas sudaro po du ryšius su kitais atomais (yra dvivalentis). Skirtingai nuo vandenilio peroksido, metalų peroksidai yra joniniai junginiai. Juos sudaro metalo katijonai ir peroksido anijonai $(O—O)^{2-}$ arba trumpiau O_2^{2-}.

f) $K_2Cr_2O_7$ (kalio dichromatas). Pagal taisykles kalio oksidacijos laipsnis yra +1, deguonies −2. Chromo oksidacijos laipsnį pažymėkime x. Sudarome lygtį: $2\cdot(+1) + 2x + 7\cdot(-2) = 0$; $x = +6$.

Binariniuose joniniuose junginiuose oksidacijos laipsnis sutampa su jono krūviu. Pavyzdžiui, natrio bromide NaBr natrio krūvis ir oksidacijos laipsnis yra +1, o bromo krūvis ir oksidacijos laipsnis −1. Medžiagose,

kuriose yra kovalentinių ryšių, oksidacijos laipsnio ir krūvio sąvokos skiriasi. Pavyzdžiui, Na_2SO_4 yra sudarytas iš Na^+ ir SO_4^{2-} jonų. Sulfato jone tarp sieros ir deguonies atomų yra kovalentiniai ryšiai. Elementų oksidacijos laipsniai šiame junginyje yra šie: Na(+1), S(+6), O(–2). Jokių S^{6+} arba O^{2-} jonų natrio sulfate nėra. Todėl apibrėžiant oksidacijos laipsnį buvo pavartotas žodis *sąlyginis*.

Užduotys

1. Apskaičiuokite sieros oksidacijos laipsnius šiuose junginiuose:
   a) SO_2; H_2SO_3; Na_2SO_3; K_2SO_3;
   b) SO_3; H_2SO_4; Na_2SO_4; $CaSO_4$;
   c) H_2S; Na_2B; BaS.
   Ką bendro pastebėjote tarp junginių, surašytų į vieną eilutę?
2. Apskaičiuokite azoto oksidacijos laipsnius šiuose junginiuose:
   a) N_2O_5; HNO_3; KNO_3; $Ca(NO_3)_2$;
   b) N_2O_3; HNO_2; $NaNO_2$; $Ca(NO_2)_2$;
   c) NH_3; NH_4Cl; NH_4NO_3; $(NH_4)_2SO_4$.
   Ką bendro pastebėjote tarp junginių, surašytų į vieną eilutę?

22. Oksidacijos laipsnis ir periodinė elementų lentelė

Pagrindinių grupių elementų būdingiausius oksidacijos laipsnius galima numatyti pagal elemento padėtį periodinėje elementų lentelėje. 8 lentelėje nurodytos elementų būdingiausių oksidacijos laipsnių prognozavimo taisyklės.

8 lentelė

Elementų būdingiausių oksidacijos laipsnių prognozavimo taisyklės

Taisyklė	Kam galioja	Pastabos
Oksidacijos laipsnis sutampa su grupės numeriu	Visiems IA—VIIA grupių elementams (išskyrus O ir F)	Aukščiausias oksidacijos laipsnis
Oksidacijos laipsnis = grupės numeris – 2	Visiems IVA—VIIA grupių elementams (išskyrus O ir F)	
Oksidacijos laipsnis = grupės numeris – 8	IVA—VIIA grupių nemetalams	Žemiausias oksidacijos laipsnis

Tik nedaugeliui elementų netinka šios taisyklės. Kai kurie elementai gali turėti papildomus oksidacijos laipsnius, kurių nenumato mūsų pateiktos taisyklės. Pavyzdžiui, azotui būdingi oksidacijos laipsniai ne tik +5, +3 ir –3, bet ir +4, +2, +1.

Labai svarbu mokėti susieti galimus oksidacijos laipsnius su būdingomis to elemento junginių formomis. Svarbiausiais junginiais, kurie turi teigiamus elementų oksidacijos laipsnius, galime laikyti oksidus. Neigiami oksidacijos laipsniai būdingi tik nemetalams. Svarbiausiais junginiais, kurie turi neigiamus nemetalų oksidacijos laipsnius, galima laikyti hidridus.

Panagrinėkime kelis pavyzdžius. Siera yra VIA grupės elementas (nemetalas), tad jai pagal 8 lentelės taisykles būdingi šie oksidacijos laipsniai: +6, +4 ir –2. Su deguonimi siera sudaro du oksidus $S^{+6}O_3$ ir $S^{+4}O_2$, o su vande-

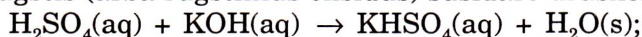
niliu — hidridą H_2S^{-2}. Tirpdami vandenyje, sieros oksidai sudaro rūgštis:

$S^{+6}O_3(s) + H_2O(s) \rightarrow H_2S^{+6}O_4(aq)$ (sieros rūgštis, priskiriama stipriųjų rūgščių grupei);

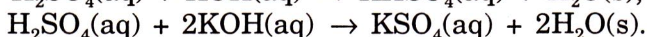
$S^{+4}O_2(d) + H_2O(s) \rightarrow H_2S^{+4}O_3(aq)$ (sulfito rūgštis, priskiriama silpnųjų rūgščių grupei).

Esant didesniam sieros oksidacijos laipsniui, susidaro stipresnė deguoninė rūgštis. Tai tinka ir kitoms deguoninėms rūgštims.

H_2S vandeninis tirpalas pasižymi silpnosios rūgšties savybėmis. Neutralizuojant rūgštis (arba rūgštinius oksidus) susidaro druskos, pavyzdžiui:



$$H_2SO_4(aq) + KOH(aq) \rightarrow KHSO_4(aq) + H_2O(s);$$



$$H_2SO_4(aq) + 2KOH(aq) \rightarrow KSO_4(aq) + 2H_2O(s).$$

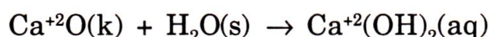
Kaip sieros junginiai grupuojami pagal oksidacijos laipsnį ir yra vienas kitam giminingi, matote 9 lentelėje.

9 lentelė

Svarbiausi sieros junginiai

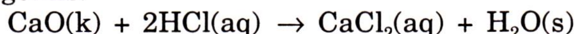
Būdingi oksidacijos laipsniai (pagal 8 lentelės taisykles)	**–2**	**+4**	**+6**
Svarbiausias junginys	H_2S	SO_2, rūgštinis oksidas	SO_3, rūgštinis oksidas
Sąveikos su vandeniu produktas ir jo prigimtis	$H_2S(aq)$, silpnoji rūgštis	H_2SO_3, silpnoji nepatvari rūgštis	H_2SO_4, stiprioji rūgštis
Neutralizacijos produktų pavyzdžiai	KHS K_2S	$KHSO_3$ K_2SO_3	$KHSO_4$ K_2SO_4

Panagrinėkime dar vieną pavyzdį, šiuo atveju metalą. IIA grupės metalui kalciui, remiantis 8 lentelės taisyklėmis, būdingas oksidacijos laipsnis +2. Jis sudaro oksidą $Ca^{+2}O$, kuris, reaguodamas su vandeniu, sudaro hidroksidą[1].

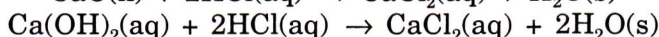


$$Ca^{+2}O(k) + H_2O(s) \rightarrow Ca^{+2}(OH)_2(aq)$$

Baziniai metalų oksidai ir hidroksidai gali reaguoti su rūgštinės prigimties medžiagomis.



$$CaO(k) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(s)$$



$$Ca(OH)_2(aq) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + 2H_2O(s)$$

Kaip kalcio junginiai grupuojami pagal oksidacijos laipsnį ir yra vienas kitam giminingi, matote 10 lentelėje.

10 lentelė

Svarbiausi kalcio junginiai

Būdingi oksidacijos laipsniai (pagal 8 lentelės taisykles)	**+2**
Svarbiausias junginys	CaO, bazinis oksidas
Sąveikos su vandeniu produktas	$Ca(OH)_2$, hidroksidas (bazė)
Neutralizacijos produktų pavyzdžiai	$CaCl_2$

[1] $Ca(OH)_2$ yra mažai tirpi medžiaga. Esant dideliam vandens pertekliui, susidaro tirpalas, kurį žymėsime $Ca(OH)_2(aq)$. Trūkstant vandens, didžioji dalis hidroksido liks nuosėdose, todėl galima žymėti $Ca(OH)_2(k)$.

Užduotys

1. Remdamiesi 9 lentele, sudarykite tikėtinų seleno junginių lentelę.
2. Remdamiesi 9 lentelės pavyzdžiu, sudarykite tikėtinų fosforo junginių lentelę.

23. Oksidacijos-redukcijos reakcijos

Cheminės reakcijos, kurioms vykstant dalis atomų keičia savo oksidacijos laipsnius, vadinamos **oksidacijos-redukcijos reakcijomis.**

Oksidacijos laipsniai kinta todėl, kad persigrupuoja elektronai. Elektronai pereina iš vienų dalelių į kitas. Juos prisijungiantys atomai, jonai ar molekulės vadinami **oksidatoriais**, o elektronus atiduodantys — **reduktoriais**. Oksidatoriaus ir reduktoriaus[1] apibrėžimus lengvai prisiminsite vartodami žodį *opera*. Šio žodžio raidės šifruojamos tokiu būdu:

Oksidatorius **p**risijungia **e**lektronus, **r**eduktorius **a**tiduoda.

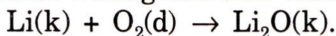
Elementas, turintis mažiausią oksidacijos laipsnį, gali būti tik reduktoriumi, pavyzdžiui: H_2S^{-2}, $N^{-3}H_3$ ir laisvieji metalai.

Elementas, turintis aukščiausią oksidacijos laipsnį, gali būti tik oksidatoriumi, pavyzdžiui: $H_2S^{+6}O_4$, $HN^{+5}O_3$.

Tarpinius oksidacijos laipsnius turintys elementai gali ir didinti, ir mažinti savo oksidacijos laipsnius, t. y. gali būti ir oksidatoriais, ir reduktoriais. Kuri galimybė pasireikš, priklauso nuo reakcijos sąlygų.

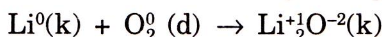
Laisvieji metalai elektronus visada tik atiduoda, t. y. būna tik reduktoriais. Laisvieji nemetalai cheminėse reakcijose gali būti ir oksidatoriais, ir reduktoriais. Kuo aktyvesnis nemetalas, tuo jis labiau linkęs būti oksidatoriumi. Pats aktyviausias nemetalas fluoras F_2 visada būna tik oksidatorius, todėl fluorui nebūdingi teigiamieji oksidacijos laipsniai.

Oksidacijos-redukcijos reakcijų lygtys lyginamos tam tikrais būdais. Paprastai, parinkinėjant koeficientus, įmanoma išlyginti tik pačių paprasčiausių oksidacijos-redukcijos reakcijų lygtis. Jau minėjome, kad elementų oksidacijos laipsniai keičiasi dėl to, kad elektronai iš vienų dalelių pereina į kitas. Oksidatorius gali prijungti tik tiek elektronų, kiek jų atpalaiduoja reduktorius. Kaip tik šiuo principu paremti visi oksidacijos-redukcijos reakcijų lygčių lyginimo metodai. Paprasčiausias yra oksidacijos laipsnio kitimo metodas. Panagrinėkime ličio ir deguonies reakciją:



$$Li(k) + O_2(d) \rightarrow Li_2O(k).$$

Nors šią lygtį labai paprasta išlyginti tikrinant pasirinktus koeficientus, panagrinėkime, kaip kinta elementų oksidacijos laipsniai. Virš kiekvieno elemento simbolio užrašome oksidacijos laipsnius.

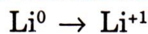


$$Li^0(k) + O_2^0\ (d) \rightarrow Li_2^{+1}O^{-2}(k)$$

---

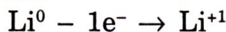
[1] Žodis *reduktorius* yra kilęs iš lotynų kalbos ir reiškia sumažinimą, susilpninimą. Chemijoje reduktorius yra elementas, mažinantis kito elemento oksidacijos laipsnį. Žodis „reduktorius" vartojamas ir kitose srityse. Pavyzdžiui, reduktoriumi vadinama: a) įrenginys, **mažinantis** dujų slėgį (jungiamas tarp suskystintų dujų baliono ir viryklės); b) mechanizmas, perduodantis sukimosi judesį ir **mažinantis** sukimosi dažnį ir t. t.

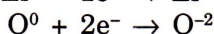
Schemomis nurodome, kurie elementai pakeitė oksidacijos laipsnius.


$$Li^0 \rightarrow Li^{+1}$$


$$O^0 \rightarrow O^{2-}$$

Parašytas schemas reikia išlyginti. Tam kiekvienoje pusėje turi būti vaizduojama vienodai atomų bei turi sutapti krūviai. Krūvių skirtumai išlyginami parašius elektronus.

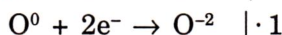

$$Li^0 - 1e^- \rightarrow Li^{+1}$$


$$O^0 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$$

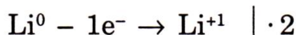
Pritaikę žodžio *opera* taisyklę, galime pasakyti, kad šioje reakcijoje deguonis (O^0) yra oksidatorius, o litis (Li^0) — reduktorius.

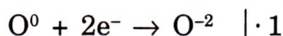
Pirmąją schemą padauginus iš 2, o antrąją iš 1, bus įvykdyta svarbiausioji sąlyga: prijungtų elektronų skaičius lygus atiduotiems.


$$Li^0 - 1e^- \rightarrow Li^{+1} \quad |\cdot 2$$

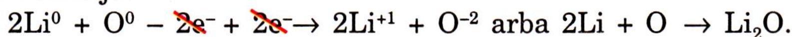

$$O^0 + 2e^- \rightarrow O^{-2} \quad |\cdot 1$$

Sudedame kairiąsias ir dešiniąsias puses, atsižvelgdami į parašytus daugiklius.


$$Li^0 - 1e^- \rightarrow Li^{+1} \quad |\cdot 2$$


$$O^0 + 2e^- \rightarrow O^{-2} \quad |\cdot 1$$

Suminė reakcija:


$$2Li^0 + O^0 - \cancel{2e^-} + \cancel{2e^-} \rightarrow 2Li^{+1} + O^{-2} \text{ arba } 2Li + O \rightarrow Li_2O.$$

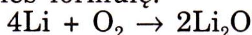
Jeigu viską atlikome teisingai, tai:

a) būtinai turi prastintis elektronai;

b) abiejose lygties pusėse turi būti parašytas tas pats atomų skaičius;

c) oksidacijos laipsnių sumos abiejose lygties pusėse turi būti vienodos.

Gavome išlygintą lygtį, bet joje vaizduojamas atominis deguonis. Padvigubinus abi lygties puses, lygybė nebus sutrikdyta, bet tada galėsime parašyti deguonies molekulės formulę.


$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$$

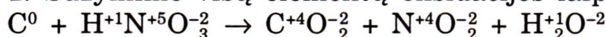
Lyginimas baigtas.

P a v y z d y s: Azoto rūgštis yra stiprus oksidatorius. Ji gali oksiduoti ne tik metalus, bet ir kai kuriuos nemetalus bei sudėtines medžiagas. Išlyginkite lygtį, vaizduojančią anglies ir azoto rūgšties reakciją.

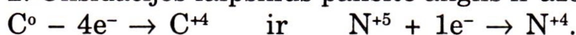
$C(k) + HNO_3(konc) \rightarrow CO_2(d) + NO_2(d) + H_2O(s)$

Sprendimas.

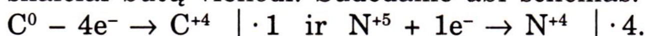
1. Sužymime visų elementų oksidacijos laipsnius.

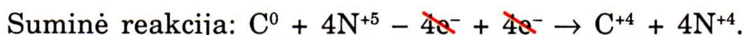

$$C^0 + H^{+1}N^{+5}O^{-2}_3 \rightarrow C^{+4}O^{-2}_2 + N^{+4}O^{-2}_2 + H^{+1}_2O^{-2}$$

2. Oksidacijos laipsnius pakeitė anglis ir azotas. Sudarome dvi schemas:


$$C^0 - 4e^- \rightarrow C^{+4} \quad \text{ir} \quad N^{+5} + 1e^- \rightarrow N^{+4}.$$

3. Parenkame tokius daugiklius, kad prijungtų ir atiduotų elektronų skaičiai būtų vienodi. Sudedame abi schemas.


$$C^0 - 4e^- \rightarrow C^{+4} \quad |\cdot 1 \quad \text{ir} \quad N^{+5} + 1e^- \rightarrow N^{+4} \quad |\cdot 4.$$


Suminė reakcija: $C^0 + 4N^{+5} - \cancel{4e^-} + \cancel{4e^-} \rightarrow C^{+4} + 4N^{+4}.$

4. Perkeliame koeficientus į reakcijos lygtį.


$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + H_2O$

5. Baigiame lyginti tuos elementus, kurie nekeitė oksidacijos laipsnio.

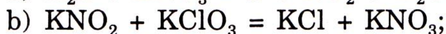

$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$

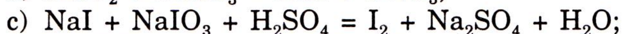
Lyginimas baigtas.

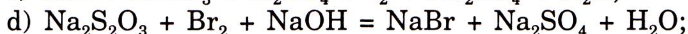
Užduotys

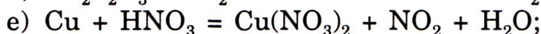
Išlyginkite reakcijų lygtis oksidacijos laipsnio kitimo metodu. Kiekvienai reakcijai nurodykite oksidatorių ir reduktorių:


a) $H_2S + HNO_3 = S + NO_2 + H_2O$;


b) $KNO_2 + KClO_3 = KCl + KNO_3$;


c) $NaI + NaIO_3 + H_2SO_4 = I_2 + Na_2SO_4 + H_2O$;


d) $Na_2S_2O_3 + Br_2 + NaOH = NaBr + Na_2SO_4 + H_2O$;


e) $Cu + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$;


f) $Cu(NO_3)_2 = CuO + NO_2 + O_2$;


g) $Cl_2 + KOH = KCl + KClO_3 + H_2O$;


h) $Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2SO_4$.

24. IA ir IIA grupių metalų fizikinės savybės

Norėdami pamatyti, kaip kinta cheminių elementų savybės, panagrinėkime kelias priešinguose periodinės lentelės kraštuose esančias grupes.

Visi IA ir IIA grupių elementai, išskyrus vandenilį, priskiriami metalų kategorijai. IA grupės metalai yra gana minkšti. Pavyzdžiui, natris yra maždaug tokio pat kietumo kaip šaldytas sviestas. Jų lydymosi temperatūros labai žemos, tankiai maži. IIA grupės metalų fizikinės savybės labiau atitinka tradicinį metalo įvaizdį. Jie gerokai kietesni už šarminius metalus, jų lydymosi temperatūros aukštesnės, tankiai didesni. IA grupės metalai turi po vieną valentinį elektroną (s^1), IIA grupės metalai po du valentinius elektronus (s^2). Susidarant metališkajam ryšiui, kiekvienas IA grupės metalo atomas duoda tik po vieną elektroną. Dėl to šarminiai metalai yra minkšti.

Palyginkite patys kai kurias nagrinėjamų metalų fizikines savybes (11 lentelė), atkreipdami dėmesį į tai, kaip jos kinta.

11 lentelė

Kai kurios IA ir IIA grupių metalų fizikinės savybės

IA	Lydymosi temperatūra, °C	Virimo temperatūra, °C	Tankis, g/cm³	IIA	Lydymosi temperatūra, °C	Virimo temperatūra, °C	Tankis, g/cm³
Li	180,5	1347	0,534	Be	1278	2970	1,85
Na	97,8	883	0,971	Mg	649	1090	1,74
K	63,6	774	0,862	Ca	839	1484	1,55
Rb	39	688	1,532	Sr	769	1384	2,54
Cs	28,4	679	1,873	Ba	729	1637	3,60
Fr				Ra			

Užduotys

Naudodamiesi 11 lentele, įrašykite trūkstamus žodžius:

a) didėjant atominiam skaičiui, šarminių metalų lydymosi ir virimo temperatūros ......;

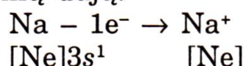
b) IIA grupės metalų lydymosi ir virimo temperatūros yra ...... už IA grupės metalų lydymosi ir virimo temperatūras;

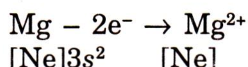
c) ......, ... ir ...... tankiai yra mažesni už vandens tankį;

d) ...... skiriasi nuo visų IA ir IIA grupės metalų dėl savo gana aukštų lydymosi ir virimo temperatūrų.

25. IA ir IIA grupių metalų cheminės savybės

IA grupės elementai yra patys aktyviausi iš metalų. Su daugeliu medžiagų jie greitai reaguoja, kartais netgi įvyksta sprogimas. Nedaug nuo jų atsilieka Ca, Sr, Ba ir Ra. Mažiausiai aktyvūs yra Be ir Mg. Visi IA ir IIA metalai, išskyrus Be ir Mg, ore reaguoja su deguonimi ir vandens garais, todėl juos reikia laikyti žibale arba mineralinėje alyvoje. Mažos IA ir IIA grupių grupių metalų jonizacijos energijos rodo, jog jie lengvai gali virsti teigiamaisiais jonais. Vykstant cheminėms reakcijoms, IA grupės metalai atiduoda po vieną elektroną, o IIA grupės metalai — po du elektronus ir virsta stabiliais jonais, kurių elektroninės konfigūracijos yra tokios pat kaip inertinių dujų.


$$Na - 1e^- \rightarrow Na^+$$
$$[Ne]3s^1 \qquad [Ne]$$


$$Mg - 2e^- \rightarrow Mg^{2+}$$
$$[Ne]3s^2 \qquad [Ne]$$

Atkreipkite dėmesį, kad po natrio ir magnio simboliais parašytos vadinamosios *sutrumpintos elektroninės formulės*. Jose parodyta tik tai, kaip užpildytos valentinės orbitalės. Kaip užpildytos visos gilumінės orbitalės, pažymėta simboliu [Ne]. Tai reiškia, kad jos užpildytos taip pat kaip neono (inertinių dujų) atome.

IA ir IIA grupių metalų elektroninė sandara yra tokia, kad norėdami įgyti artimiausių inertinių dujų elektroninį apvalkalą, jie turi atiduoti savo valentinius elektronus. Todėl vykstant oksidacijos-redukcijos reakcijoms šie metalai būna tik reduktoriais, t. y. tais, kurie sumažina kito elemento oksidacijos laipsnį. Kita vertus, jų pačių oksidacijos laipsnis dėl to padidėja (nuo 0 iki +1). Vadinasi, jie oksiduojasi. Įsidėmėkite:

Reduktorius visada oksiduojasi.
Oksidatorius visada redukuojasi.

IA ir IIA grupių laisvųjų metalų cheminės savybės yra gana paprastos. Svarbiausios iš jų nurodytos 12 ir 13 lentelėse.

12 lentelė

IA grupės metalų cheminės savybės

(Paryškintos svarbiausios savybės)

IA grupės metalai	Su kuo reaguoja	Reakcijos lygtis ir pastabos
Visi	Su vandeniliu	$2Na(s) + H_2(d) \rightarrow 2NaH(k)$; reakcija vyksta tik kaitinant (NaH vadinamas natrio hidridu)
Visi	Su halogenais	$2Na(k) + Cl_2(d) \rightarrow 2NaCl(k)$
Tik Li	Su azotu	$6Li(k) + N_2(d) \rightarrow 2Li_3N(k)$; ličio nitridas
Visi	Su S (Se, Te)	$2Na(k) + S(k) \rightarrow Na_2S(k)$; natrio sulfidas
Visi	Su deguonimi	Susidaro skirtingi produktai: Li sudaro Li_2O (ličio oksidą); Na sudaro Na_2O_2 (natrio peroksidą); K, Rb ir Cs sudaro superoksidus — KO_2, RbO_2 ir CsO_2
Visi	Su vandeniu	$2Na(k) + 2H_2O(s) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(d)$ Greičiausiai su vandeniu reaguoja K, Rb ir Cs, lėčiausiai — Li
Visi	Su rūgštimis	Reakcijos su rūgštimis būdingos daugumai metalų. Šarminiai metalai reaguoja su rūgštimis nepaprastai audringai, todėl praktikoje saugumo sumetimais šios reakcijos nevykdomos. $2Na(k) + 2HCl(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + H_2(d)$

13 lentelė

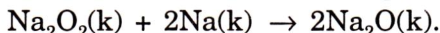
IIA grupės metalų cheminės savybės

(Paryškintos svarbiausios savybės)

IIA grupės metalai	Su kuo reaguoja	Reakcijos lygtis ir pastabos
Visi, išskyrus Be ir Mg	Su vandeniliu	$Ca(k) + H_2(d) \rightarrow CaH_2(k)$; reakcija vyksta tik kaitinant
Visi	Su halogenais	$Ca(k) + Cl_2(d) \rightarrow CaCl_2(k)$
Visi, išskyrus Be	Su azotu	$3Ca(k) + N_2(d) \rightarrow Ca_3N_2(k)$; kalcio nitridas
Visi, išskyrus Be	Su S (Se, Te)	$Ca(k) + S(k) \rightarrow CaS(k)$; kalcio sulfidas
Visi	Su deguonimi	$2Ca(k) + O_2(d) \rightarrow 2CaO(k)$ kalcio oksidas; Ca, Sr, Ba ir Ra reaguoja su deguonimi jau kambario temperatūroje; Ba gali sudaryti oksidą BaO ir peroksidą BaO_2
Visi, išskyrus Be	Su vandeniu	$Ca(k) + 2H_2O(s) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(d)$ Mg su vandeniu reaguoja labai lėtai, kiti reaguoja greitai, bet ne taip audringai kaip šarminiai metalai.
Visi	Su rūgštimis	$Ca(k) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2(d)$

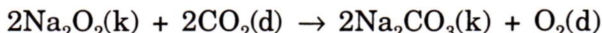
Susipažinę su 12 ir 13 lentelėmis, galime pastebėti, kad IA ir IIA grupių metalai linkę sudaryti junginius su VIIA, VIA ir VA grupių elementais nemetalais. Tai patvirtina ankstesnį teiginį, kad dvi priešybės — metalai ir nemetalai — reaguoja vienos su kitais.

Atkreipkite dėmesį, kad Be ir Mg savybės skiriasi nuo kitų IIA grupės elementų, todėl šarminių žemių metalais paprastai laikomi tik Ca, Sr, Ba ir Ra. (Kai kuriose knygose galite rasti šiuo vardu pavadintą visą IIA grupę.) IA ir IIA grupių metalų oksidai ir hidroksidai turi bazinių savybių (išskyrus berilį, kurio hidroksidas yra amfoterinis). Vadinasi, jų oksidai ir hidroksidai reaguoja su rūgštinės prigimties medžiagomis (pavyzdžiui, su rūgštimis, rūgštiniais oksidais). Šarminiai metalai, reaguodami su deguonimi, labiau linkę sudaryti peroksidinius junginius (žr. 12 lentelę). Jų oksidus galima pagaminti įvairiais kitais būdais, pavyzdžiui:



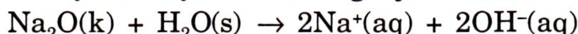
$$Na_2O_2(k) + 2Na(k) \rightarrow 2Na_2O(k).$$

Natrio peroksidui reaguojant su CO_2, išsiskiria deguonis, todėl CO_2 naudojamas oro regeneravimo sistemose (povandeniniuose laivuose, dujokaukėms).



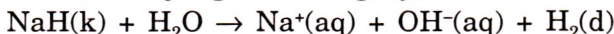
$$2Na_2O_2(k) + 2CO_2(d) \rightarrow 2Na_2CO_3(k) + O_2(d)$$

IA grupės metalų junginiai gerai tirpsta vandenyje. Pasižiūrėję į tirpumo lentelę, pastebėsite, kad visos šarminių metalų druskos ir hidroksidai yra tirpūs. Šarminių metalų oksidai reaguoja su vandeniu.



$$Na_2O(k) + H_2O(s) \rightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq)$$

Panašiai atsitinka ir su hidridais, kurie sudaryti iš metalo katijonų ir H^- anijonų. Su vandeniu jie greitai reaguoja.



$$NaH(k) + H_2O \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + H_2(d)$$

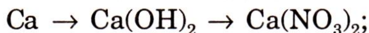
Lygiai tas pats vandenyje atsitinka ir šarminių žemių metalų oksidams ir hidridams. Skirtumas tik tas, kad susidarantys jų hidroksidai mažiau tirpūs vandenyje. Berilio oksidas ir hidroksidas yra amfoterinis, t. y. turi rūgštinių ir bazinių savybių.

Užduotys

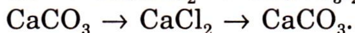
Parašykite reakcijų lygtis, rodančias tokius kitimus:



$Na \rightarrow NaH \rightarrow NaOH \rightarrow NaCl$;



$Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2$;



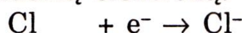
$CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow CaCO_3$.

26. Halogenai

Ką tik susipažinome su aktyviausiais metalais. Aktyviausi nemetalai įsikūrę kitame periodinės elementų lentelės krašte. Panagrinėkime VIIA grupės elementus, vadinamus **halogenais** (14 ir 15 lentelės). Pagal padėtį periodinėje elementų lentelėje halogenams turi būti būdingi šie oksidacijos laipsniai: +7, +5 ir –1. Bet žinomi ir kitokių oksidacijos laipsnių halogenų junginiai, pavyzdžiui, + 3 ir + 1. Tik fluoras nesudaro junginių, kuriuose jo oksidacijos laipsnis būtų teigiamas. Tai natūralu, nes fluoras

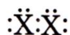
yra labiausiai elektriškai neigiamas elementas. Halogenų oksidai yra nepatvarūs, sunkiai pagaminami junginiai, tad mes jų nenagrinėsime.

Pats „mėgstamiausias“ halogenų oksidacijos laipsnis –1, kuris įgyjamas prisijungus papildomą elektroną.





Visi halogenų junginiai, kuriuose halogenas turi teigiamus oksidacijos laipsnius, yra nelabai patvarūs. Laisvi halogenai, skirtingai nuo metalų, sudaro molekules: F_2, Cl_2, Br_2, I_2. Tokių molekulių sandarą pagal Luisą galima pavaizduoti taip:



(čia X pažymėtas bet kuris halogenas). Atomus jungia viena bendra elektronų pora. Chemiškai aktyviausias iš halogenų yra fluoras, mažiausiai aktyvus jodas. (Astatas yra dirbtinis trumpai gyvuojantis radioaktyvus elementas, kurio cheminės savybės menkai ištirtos.)

14 lentelė

Halogenų fizikinės savybės

Vieninė medžiaga	Būsena normaliomis sąlygomis	Spalva	Lydymosi temperatūra, °C	Virimo temperatūra, °C
F_2	Dujos	Gelsvos	–218	–183
Cl_2	Dujos	Gelsvai žalsvos	–101	–34
Br_2	Skystis	Raudonai rudas	–8	58
I_2	Kieta medžiaga	Juoda (dujos — violetinės)	114	184

15 lentelė

Svarbiausios halogenų cheminės savybės

Su kuo reaguoja	Reakcijos lygtis ir pastabos
Su metalais	$2Fe(k) + 3Cl_2(d) \rightarrow 2FeCl_3(k)$
Su vandeniliu	$H_2(d) + Cl_2(d) \rightarrow 2HCl(d)$ Vandeniliui reaguojant su fluoru įvyksta sprogimas. Su chloru vandenilis tamsoje nereaguoja, o jį apšvietus arba pakaitinus įvyksta sprogimas. Vandenilis su bromu ir jodu reaguoja tik kaitinant. HF tirpalas vandenyje — silpnoji rūgštis. HCl, HBr ir HI tirpalai vandenyje — stipriosios rūgštys. Didėjant halogeno atominiam skaičiui, rūgštis stiprėja.
Su vandeniu	F_2 — labai smarkiai: $2F_2(d) + 2H_2O(s) \rightarrow 4HF(aq) + O_2(d)$. Cl_2 sureaguoja tik dalis: $Cl_2(d) + H_2O(s) \rightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$. Br_2 ir I_2 reaguoja su vandeniu tik nežymiai (reakcijos lygtis tokia pat kaip Cl_2).
Aktyvesni halogenai išstumia mažiau aktyvius	$Cl_2(d) + 2KBr(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + Br_2(aq)$ F_2 išstumia Cl_2, Br_2 ir I_2; Cl_2 išstumia Br_2 ir I_2; Br_2 išstumia I_2.
Su sočiaisiais angliavandeniliais	$CH_4(d) + Cl_2(d) \rightarrow CH_3Cl(d) + HCl(d)$
Su nesočiaisiais angliavandeniliais	$CH_2{=}CH_2(d) + Cl_2(d) \rightarrow CH_2ClCH_2Cl(s)$

Bene svarbiausias halogenų atstovas yra chloras, kurio junginiai nurodyti 16 lentelėje.

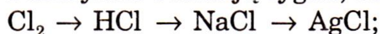
16 lentelė

Svarbiausi chloro junginiai, sugrupuoti pagal chloro oksidacijos laipsnį

−1	+1	+3	+5	+7
HCl(d)	Cl_2O(d), geltonos dujos; kaitinamos sprogsta	—	—	Cl_2O_7(s), sprogus lakus skystis
HCl(aq), druskos rūgštis; stipri	HClO, hipochlorito rūgštis; labai silpna	$HClO_2$, chlorito rūgštis; silpna	$HClO_3$, chlorato rūgštis; stipri	$HClO_4$, perchlorato rūgštis; labai stipri
—	Didėjant chloro oksidacijos laipsniui, deguoninių chloro rūgščių stiprumas ir terminis stabilumas didėja, o oksidacinės savybės silpnėja.			
KCl	KClO	$KClO_2$	$KClO_3$	$KClO_4$
—	Didėjant chloro oksidacijos laipsniui, druskų terminis stabilumas didėja, o oksidacinės savybės silpnėja.			

Užduotys

Parašykite reakcijų lygtis, rodančias tokius kitimus:



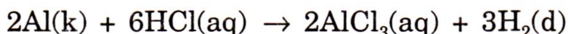
$Cl_2 \rightarrow HCl \rightarrow NaCl \rightarrow AgCl;$



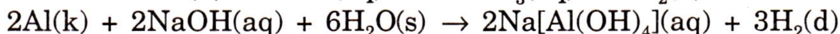
$Br_2 \rightarrow HBr \rightarrow KBr \rightarrow Br_2.$

27. Amfoteriškumas

Kadangi, didėjant atominiam skaičiui perioduose, elementų metališkosios ir nemetališkosios savybės kinta ne staigiai, o palengva, kiekviename periode yra elementų, kurie sudaro junginius, būdingus ir metalams, ir nemetalams. Tokie elementai, vadinami **amfoteriniais** (gr. *amphoteros* — abu) elementais, jie dažniausiai būna prie įstrižainės, skiriančios metalus nuo nemetalų. Antrame periode amfoteriškumu pasižymi berilis, trečiame — aliuminis. Laisvas aliuminis gali reaguoti ir su rūgštimis, ir su šarmais.



$$2Al(k) + 6HCl(aq) \rightarrow 2AlCl_3(aq) + 3H_2(d)$$



$$2Al(k) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(s) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq) + 3H_2(d)$$

Aliuminis yra vienas iš aktyvesnių metalų, bet dėl sąveikos su oru aliuminio paviršiuje susidaro inertiško oksido Al_2O_3 plėvelė, sauganti metalą nuo tolesnio aplinkos poveikio. Tik dėl to, kad yra ši plėvelė, buityje galima naudoti gaminius iš aliuminio. Aliuminio oksido plėvelę tirpina koncentruoti šarmų tirpalai.

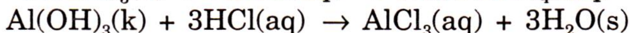


$$Al_2O_3(k) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(s) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq)$$

Aliuminio hidroksidas reaguoja ir su rūgštimis, ir su šarmais.

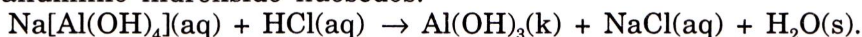


$$Al(OH)_3(k) + NaOH(aq) \rightarrow Na[Al(OH)_4](aq)$$



$$Al(OH)_3(k) + 3HCl(aq) \rightarrow AlCl_3(aq) + 3H_2O(s)$$

Labai atsargiai parūgštinus natrio aliuminato tirpalą, gali vėl susidaryti aliuminio hidroksido nuosėdos:



$$Na[Al(OH)_4](aq) + HCl(aq) \rightarrow Al(OH)_3(k) + NaCl(aq) + H_2O(s).$$

Rūgšties įpylus per daug, nuosėdos ištirpsta ir susidaro aliuminio druskos tirpalas.

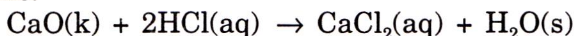
Užduotys

1. Berilio hidroksidas yra amfoterinis. Reaguodamas su šarmais jis sudaro jonus $[Be(OH)_4]^{2-}(aq)$. Parašykite reakcijų lygtis, kurios rodytų, kad berilio hidroksidas amfoterinis.
2. Po kiek litrų vandenilio (n. s.) išsiskirtų, tirpinant 0,125 mol aliuminio: a) druskos rūgšties pertekliuje; b) kalio šarmo tirpalo pertekliuje?

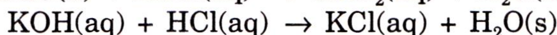
28. Druskos, azoto ir sieros rūgštys

Svarbiausios iš stipriųjų rūgščių yra druskos, sieros ir azoto rūgštys. Jos turi daug bendrų savybių. Tirpaluose jos visiškai jonizuojasi, nejonizuotų molekulių jų tirpaluose praktiškai nėra.

Stipriosios rūgštys reaguoja su metalų oksidais, hidroksidais, kai kuriomis druskomis.



$$CaO(k) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(s)$$



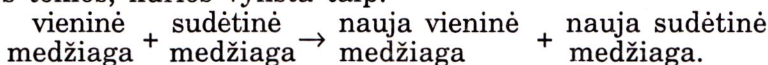
$$KOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow KCl(aq) + H_2O(s)$$



$$K_2CO_3(aq) + 2HCl \rightarrow 2KCl(aq) + CO_2(d) + H_2O(s)$$

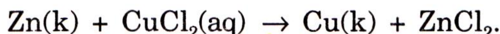
Lygiai taip pat reaguoja azoto ir sieros rūgštys.

Visos minėtos reakcijos priklauso mainų reakcijų grupei. Atkreipkite dėmesį į labai svarbų mainų reakcijų bruožą: joms vykstant, nė vienas elementas nekeičia savo oksidacijos laipsnio. **Mainų reakcijos niekada nebūna oksidacijos-redukcijos reakcijomis.** Be mainų reakcijų, rūgštys dar gali dalyvauti pavadavimo reakcijose. Pavadavimo reakcijomis vadinamos tokios, kurios vyksta taip:



vieninė medžiaga + sudėtinė medžiaga → nauja vieninė medžiaga + nauja sudėtinė medžiaga.

Tokių reakcijų grupei priklauso metalų reakcijos su druskomis, pavyzdžiui:

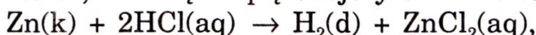


$$Zn(k) + CuCl_2(aq) \rightarrow Cu(k) + ZnCl_2.$$

(Laisvasis aktyvesnis metalas išstumia mažiau aktyvų metalą iš jo junginių. Tokios reakcijos rašomos atsižvelgiant į metalo vietą įtampų eilėje. Metalas gali išstumti visus toliau už jį įtampų eilėje esančius metalus.)

Kadangi vienas elementas iš vieninės medžiagos pereina į sudėtinę, o kitas — atvirkščiai, visos pavadavimo reakcijos priklauso oksidacijos-redukcijos reakcijų kategorijai.

Dauguma rūgščių reaguoja su laisvaisiais metalais, veikiamos tų pačių dėsningumų kaip ir metalo bei druskos reakcijos. Rūgščių vandenilį gali pavaduoti visi metalai, kurie įtampų eilėje yra iki vandenilio.



$$Zn(k) + 2HCl(aq) \rightarrow H_2(d) + ZnCl_2(aq),$$

bet $Cu(k) + HCl(aq) \rightarrow$ reakcija nevyksta (Cu yra už vandenilio).

(Tačiau $CuCl_2$ gali susidaryti mainų reakcijoje $CuO(k) + 2HCl(aq) \rightarrow$ $\rightarrow CuCl_2(aq) + H_2O(aq)$.)

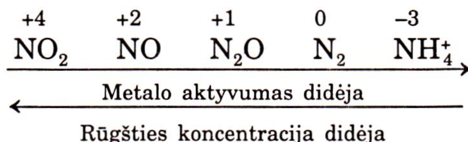
Praskiesta sieros rūgštis su metalais reaguoja lygiai taip pat kaip druskos rūgštis. Tačiau koncentruota sieros rūgštis ir bet kokios koncentracijos azoto rūgštis yra labai stiprūs oksidatoriai. Joms reaguojant su metalais, keičiasi ne vandenilio, o sieros ir azoto oksidacijos laipsniai. Pavyzdžiui:



$$2H_2SO_4(konc) + Cu(k) \rightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(d) + 2H_2O(s).$$

Oksidacijos laipsnius keičia varis ($Cu \rightarrow Cu^{2+}$) ir siera ($S^{+6} \rightarrow S^{+4}$). Sieros rūgštis šioje reakcijoje redukuojasi iki SO_2. Reaguodama su aktyvesniais metalais, koncentruota sieros rūgštis gali redukuotis iki dar žemesnių oksidacijos laipsnių (pavyzdžiui, S^0, H_2S^{-2}). Įdomu, kad koncentruota sieros rūgštis pasyvina palyginti aktyvius metalus, kaip geležis, aliuminis, chromas. Todėl koncentruotą sieros rūgštį galima laikyti geležiniame inde. Su praskiesta sieros rūgštimi geležis puikiausiai reaguoja. Beje, karšta sieros rūgštis vis tik tirpina geležį, pati redukuodamasi iki SO_2.

Reaguojant tiek koncentruotai, tiek praskiestai azoto rūgščiai su metalais, vandenilis neišsiskiria. Vykstant toms reakcijoms, azoto rūgštis gali redukuotis iki $NO_2(d)$, $NO(d)$, $N_2O(d)$, $N_2(d)$ ir NH_4^+ (aq). Koks bus produktas, priklauso nuo rūgšties koncentracijos ir metalo aktyvumo. Bendriausias tendencijas galima išreikšti tokia schema:



Griežtų ribų, rodančių, kada kas susidaro, apibrėžti negalime, tačiau pravartu prisiminti kai kuriuos būdingesnius atvejus, kuriuos pateikiame 17 lentelėje.

17 lentelė

Svarbiausios azoto rūgšties reakcijos

(Visos lygtys neišlygintos. Padarykite tai savarankiškai.)

Metalai	**Su koncentruota azoto rūgštimi**	**Su praskiesta azoto rūgštimi**
Taurieji metalai (Pt, Au)	Nereaguoja	Nereaguoja
Mažo aktyvumo metalai (Cu, Ag, Hg, Pb)	$HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$	$HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
Fe, Cr, Al	Nereaguoja (azoto rūgštis juos pasyvina)	Reaguoja kaip vidutinio aktyvumo metalai
Vidutinio aktyvumo metalai (Zn)	$HNO_3 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NO + H_2O$	$HNO_3 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$ arba $HNO_3 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$
Nemetalai (S, P, C)	Oksiduojasi iki rūgščių (nemetalas aukščiausiu oksidacijos laipsniu) $S + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$ (oksiduojant C, susidaro CO_2, nes anglies rūgštis nepatvari)	Nereaguoja

Tik Mg ir Ca su **šalta praskiesta** azoto rūgštimi reaguoja išstumdami vandenilį. Auksas ir platina reaguoja tik su koncentruotų azoto ir druskos rūgščių mišiniu (tūrio santykis 1 : 3), dar vadinamu karališkuoju vandeniu (lot. *aqua regia*).

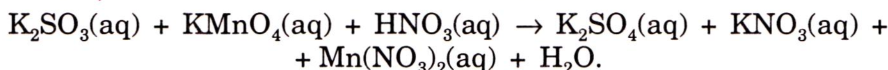
Užduotys

1. Išlyginkite visas oksidacijos-redukcijos reakcijų lygtis, nurodytas 17 lentelėje.
2. Parašykite sidabro ir sidabro oksido Ag_2O reakcijų su koncentruota azoto rūgštimi lygtis. Išlyginkite jas.

29*. Oksidacijos-redukcijos reakcijų lyginimas elektroniniu-joniniu būdu

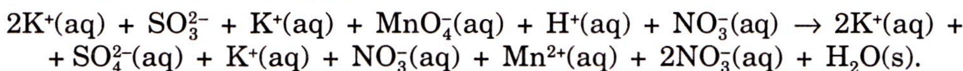
Oksidacijos-redukcijos reakcijų lygtis galime lyginti kitu būdu. Tai vadinamasis elektroninis-joninis lyginimo būdas. Oksidacijos-redukcijos reakcijos lygtis yra išskaidoma į dvi puslygtes, iš kurių matyti, kokie tirpaluose esantys jonai (arba molekulės) perduoda elektronus. Iš pirmo žvilgsnio naujasis lyginimo metodas gali pasirodyti sudėtingesnis, bet netrukus pajusite, kad oksidacijos-redukcijos lygtis šitaip lyginti papraščiau. Ypač tai pasakytina apie sudėtingas reakcijas, kurias išlyginti oksidacijos laipsnio kitimo būdu gali būti keblu. Taikant naująjį būdą, gaunami koeficientai ne tik oksidatoriui ir reduktoriui, bet ir vadinamiesiems terpės jonams (H^+, H_2O, OH^-).

Panagrinėkime oksidacijos-redukcijos lygtį:



$$K_2SO_3(aq) + KMnO_4(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + KNO_3(aq) + Mn(NO_3)_2(aq) + H_2O.$$

Parašykime joninę lygtį:



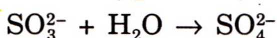
$$2K^+(aq) + SO_3^{2-} + K^+(aq) + MnO_4^-(aq) + H^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow 2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + K^+(aq) + NO_3^-(aq) + Mn^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + H_2O(s).$$

Palyginkite kairės ir dešinės pusės jonus (molekules) ir suraskite, kurie iš jų pasikeitė (pakito sudėtis arba krūvis). Pastebėsite, kad vietoj SO_3^{2-} jonų atsirado SO_4^{2-} jonai, o vietoj MnO_4^- jonų atsirado Mn^{2+} jonai. Kartu pasikeitė ir vadinamieji terpės jonai (H^+ išnyko, atsirado H_2O molekulės). Bet šias daleles galime kol kas pamiršti. Mums reikia sudaryti dvi puslygtes, rodančias, kaip SO_3^{2-} pavirto į SO_4^{2-} ir kaip MnO_4^- pavirto į Mn^{2+}. Terpės jonai ir molekulės bus reikalingi puslygtėms išlyginti.



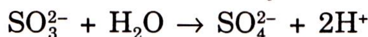
$$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

Abiejose pusėse yra vienodai sieros atomų, bet skiriasi deguonies atomų skaičius. Deguonies atomai išlyginami įrašius vandens molekules.



$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-}$$

Dabar reikia išlyginti vandenilio atomų skaičių. Tam reikia H^+ jonų.



$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

Gavome puslygtę, kurioje kiekvieno elemento atomų abiejose pusėse yra vienodai. Bet puslygtė dar nėra išlyginta, nes nesutampa krūvių su-

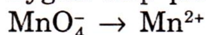
mos kairėje ir dešinėje pusėse. Kairėje pusėje matome vieną joną su krūviu 2– ir molekulę, neturinčią krūvio. Krūvių suma kairėje pusėje (2–) + 0 = 2–. Dešinėje pusėje yra vienas jonas su krūviu 2– ir du jonai su krūviu 1+. Krūvių suma dešinėje pusėje (2–) + 2·(1+) = 0. Krūviai išlyginami elektronais. Pridėjus du elektronus dešinėje puslygtės pusėje, krūviai bus išlyginti.



$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

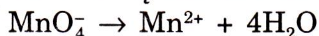
Tą patį rezultatą pasiektume atėmę $2e^-$ iš kairės pusės, bet labiau rekomenduotina sumuoti elektronus (pagal aplinkybes prie kairės arba dešinės pusės).

Lygiai taip pat sudarykime antrąją puslygtę.



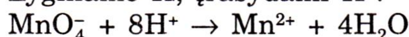
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

Mn atomų skaičius sutampa. Lyginame O, įrašydami H_2O.



$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Lyginame H, įrašydami H^+.



$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Skaičiuojame krūvius:

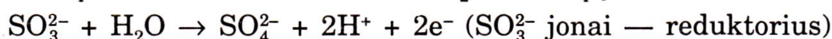
a) kairėje pusėje: (–1) + 8·(1+) = 7+;

b) dešinėje pusėje: (2+) + 0 = 2+.

Krūvius galima išlyginti pridėjus 5 elektronus prie kairės pusės (elektronai turi neigiamąjį krūvį 1–).

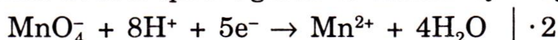


$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (MnO_4^- jonai — oksidatorius)

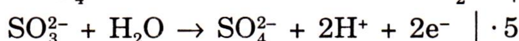


$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ (SO_3^{2-} jonai — reduktorius)

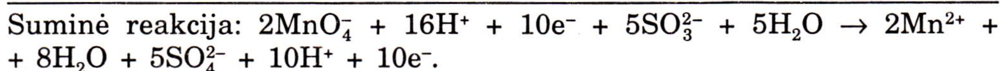
Toliau lyginame taip pat kaip ir oksidacijos laipsnio kitimo būdu. Dvi puslygtes reikia parašyti taip, kad prijungtų ir atpalaiduotų elektronų skaičiai sutaptų (kad elektronai prastintųsi iš suminės lygties). Tai įmanoma padaryti kiekvienai puslygtei parinkus tinkamus daugiklius. Po to abi puslygtes reikia sudėti (padauginus iš reikiamų daugiklių).



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \cdot 2$$

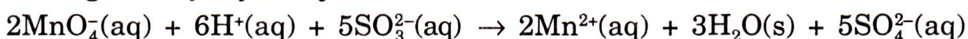


$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \quad | \cdot 5$$



Suminė reakcija: $2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- + 5SO_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+ + 10e^-$.

Sutraukiame panašius narius. Prastinami visi elektronai, po $10H^+$ ir po $5H_2O$ kiekvienoje pusėje. Taip pertvarkę turime išlygintą sutrumpintą joninę lygtį. Dėl trumpumo lyginant nebuvo taikomos būsenos nuorodos. Dabar galime įrašyti ir jas.

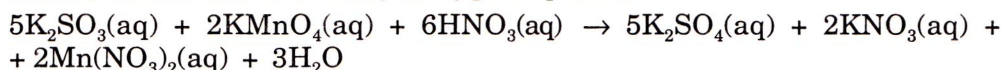


$$2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 5SO_3^{2-}(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 3H_2O(s) + 5SO_4^{2-}(aq)$$

Lygtis tikrinama skaičiuojant ne tik kiekvieno elemento atomus abiejose pusėse, bet ir visų jonų krūvius. Jeigu atomų skaičiai ir krūviai sutampa, viskas buvo atlikta teisingai. Jei nesutampa, reikia ieškoti klaidos ankstesniuose lyginimo etapuose.

Dabar perkelsime koeficientus į bendrąją lygtį. Kadangi K^+ ir NO_3^- jonai reakcijoje nedalyvauja, nenuostabu, kad koeficiento prie KNO_3 su-

trumpintoji lygtis nenurodo. Šį koeficientą parenkame tikrindami visų elementų atomų skaičius abiejose lygties pusėse.



$$5K_2SO_3(aq) + 2KMnO_4(aq) + 6HNO_3(aq) \rightarrow 5K_2SO_4(aq) + 2KNO_3(aq) + 2Mn(NO_3)_2(aq) + 3H_2O$$

Lyginimas baigtas.

Įsiminkite, kad puslygtes sudarome ir lyginame tokia tvarka:

1) perrašome lygtį jonine forma (laikydamiesi tų pačių taisyklių kaip ir sudarydami mainų reakcijas);

2) surandame jonus (molekules ir pan.), kurie keičia savo sudėtį arba krūvį;

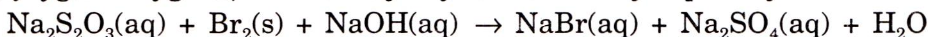
3) abiejose puslygtėse išlyginame visus elementus, išskyrus H ir O (mūsų pavyzdyje tai buvo Mn ir S, bet jų iš karto buvo vienodai);

4) išlyginame O atomų skaičių, prijungdami H_2O molekules;

5) išlyginame H atomų skaičių, prijungdami H^+ jonus;

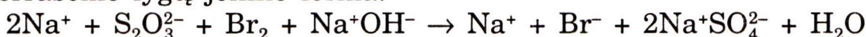
6) išlyginame krūvius, prijungdami elektronus.

Mes lyginome lygtį reakcijos, kuri vyksta rūgščioje aplinkoje (reagavo rūgštis HNO_3). Šarminėje aplinkoje vykstančias oksidacijos-redukcijos reakcijas lyginti truputėlį sudėtingiau. Išnagrinėsime vieną būdą šių reakcijų lygtims lyginti, kai reakcija vyksta šarminėje aplinkoje.



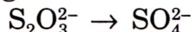
$$Na_2S_2O_3(aq) + Br_2(s) + NaOH(aq) \rightarrow NaBr(aq) + Na_2SO_4(aq) + H_2O$$

Perrašome lygtį jonine forma.

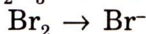


$$2Na^+ + S_2O_3^{2-} + Br_2 + Na^+OH^- \rightarrow Na^+ + Br^- + 2Na^+SO_4^{2-} + H_2O$$

Pradedame sudaryti puslygtes.

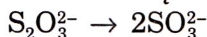


$$S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

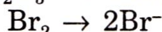


$$Br_2 \rightarrow Br^-$$

Pirmiausia sulyginame S ir Br atomų skaičius.

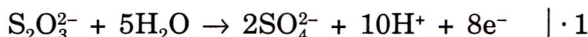


$$S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_3^{2-}$$

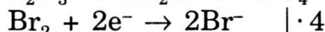


$$Br_2 \rightarrow 2Br^-$$

Sulyginame H ir O atomų skaičius, *tarsi reakcija vyktų rūgščioje aplinkoje*. Po to išlyginame krūvius. Parenkame tinkamus daugiklius ir sudedame puslygtes.



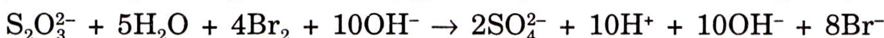
$$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \quad | \cdot 1$$



$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \quad | \cdot 4$$

Suminė reakcija: $S_2O_3^{2-} + 5H_2O + 4Br_2 + 8e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- + 8Br^-$

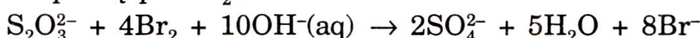
Bet reakcija vyko šarminėje aplinkoje, todėl abiejose lygties pusėse reikia pridėti po tiek OH^- jonų, kad visi H^+ jonai būtų neutralizuojami. Šiuo atveju reikia pridėti po $10OH^-$. Lygybė tarp kairės ir dešinės pusių išliks.



$$S_2O_3^{2-} + 5H_2O + 4Br_2 + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + \underbrace{10H^+ + 10OH^-}_{\text{susidaro } 10H_2O} + 8Br^-$$

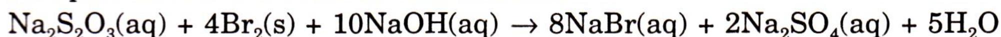
Iš $10H^+$ ir $10OH^-$ jonų susidaro $10H_2O$ molekulių.

Kadangi dabar vanduo kartojasi abiejose lygties pusėse, atimame iš abiejų lygties pusių po $5H_2O$.

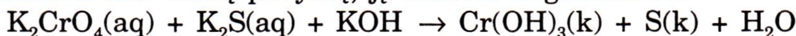


$$S_2O_3^{2-} + 4Br_2 + 10OH^-(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8Br^-$$

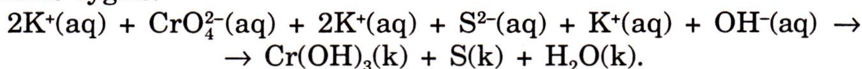
Perkeliame koeficientus į bendrąją lygtį ir patikriname, ar sutampa reakcijoje nedalyvaujančių jonų skaičius abiejose lygties pusėse. Prireikus parenkame trūkstamus koeficientus.


$Na_2S_2O_3(aq) + 4Br_2(s) + 10NaOH(aq) \rightarrow 8NaBr(aq) + 2Na_2SO_4(aq) + 5H_2O$

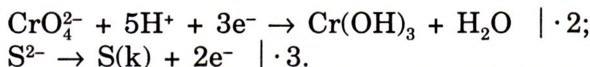
Pateiksime dar vieną pavyzdį, jį mažiau nagrinėdami.

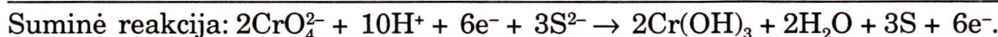

$K_2CrO_4(aq) + K_2S(aq) + KOH \rightarrow Cr(OH)_3(k) + S(k) + H_2O$

Joninė lygtis:

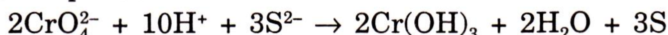

$2K^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) + 2K^+(aq) + S^{2-}(aq) + K^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow$
$\rightarrow Cr(OH)_3(k) + S(k) + H_2O(k).$

Puslygtės:

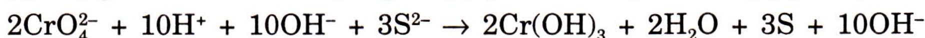

$CrO_4^{2-} + 5H^+ + 3e^- \rightarrow Cr(OH)_3 + H_2O \quad | \cdot 2;$
$S^{2-} \rightarrow S(k) + 2e^- \quad | \cdot 3.$


Suminė reakcija: $2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e^- + 3S^{2-} \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 2H_2O + 3S + 6e^-$.

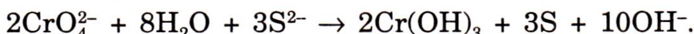
Sutraukiame panašius narius.


$2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 3S^{2-} \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 2H_2O + 3S$

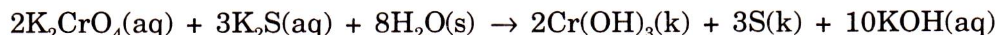
Reakcija vyko šarminėje aplinkoje. Kairėje pusėje pavaizduota $10H^+$. Šių jonų galėsime atsikratyti pridėję po $10OH^-$ prie abiejų pusių.


$2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 10OH^- + 3S^{2-} \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 2H_2O + 3S + 10OH^-$

Pertvarkę lygtį gausime:


$2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 3S^{2-} \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3S + 10OH^-$.

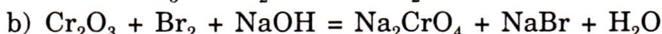
Atkreipkite dėmesį, kad šarmas šioje reakcijoje ne eikvojasi, o gaminasi, todėl išlyginus joninę lygtį OH^- jonai „peršoko“ į dešinę pusę. Perrašome bendrąją lygtį.


$2K_2CrO_4(aq) + 3K_2S(aq) + 8H_2O(s) \rightarrow 2Cr(OH)_3(k) + 3S(k) + 10KOH(aq)$

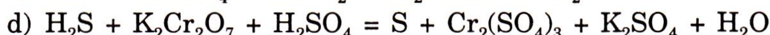
Užduotys

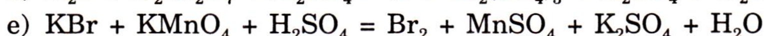
Išlyginkite oksidacijos-redukcijos reakcijų lygtis elektroniniu-joniniu būdu. Nurodykite kiekvienos reakcijos oksidatorių ir reduktorių.


a) $C + HNO_3 = CO_2 + NO + H_2O$


b) $Cr_2O_3 + Br_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$


c) $HCl + KMnO_4 = MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$


d) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$


e) $KBr + KMnO_4 + H_2SO_4 = Br_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

30. Druskų atsparumas kaitrai

Didelė dalis druskų kaitinamos skyla. Druskų patvarumas priklauso nuo metalo aktyvumo (vietos metalų įtampų eilėje) ir nuo anijono prigimties. Galima pastebėti, kad kuo aktyvesnis metalas, tuo jo druskos termiškai patvaresnės.

Chloridai yra termiškai atsparūs. **Sulfatai** gana atsparūs kaitrai. Vidutinio ir mažo aktyvumo metalų sulfatai aukštose temperatūrose skyla į oksidus. Pavyzdžiui, $CuSO_4$ skyla 650°C temperatūroje.

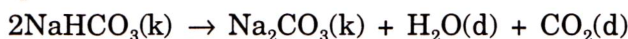
Visi **nitratai** skyla. Skilimo pobūdis priklauso nuo metalo vietos įtampų eilėje (18 lentelė). Atkreipkite dėmesį, kad skylant nitratams išsiskiria deguonis. Todėl nitratai naudojami parako, sprogmenų, fejerverkų gamybai.

18 lentelė

Nitratų skilimo reakcijos

Metalų vieta įtampų eilėje	**Skilimo pobūdis ir reakcijos pavyzdys**
Nuo Li iki Mg (imtinai)	Skyla susidarant nitritams ir išsiskiriant deguoniui. $2KNO_3(k) \rightarrow 2KNO_2(k) + O_2(d)$
Po Mg iki Cu (imtinai)	Skyla į metalo oksidą, azoto(IV) oksidą ir deguonį. $2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO(k) + 4NO_2(d) + O_2(d)$
Po Cu	Skyla į laisvąjį metalą, azoto(IV) oksidą ir deguonį. $2AgNO_3(k) \rightarrow 2Ag(k) + 2NO_2(d) + O_2(d)$
NH_4NO_3	$NH_4NO_3(k) \rightarrow N_2O(d) + 2H_2O(d)$

Didžioji dauguma **karbonatų** neatsparūs kaitrai. Šarminių metalų karbonatai atsparūs kaitrai, o šarminių metalų rūgštieji karbonatai lengvai skyla (temperatūra kiek aukštesnė už 100°C).


$$2NaHCO_3(k) \rightarrow Na_2CO_3(k) + H_2O(d) + CO_2(d)$$

Šarminių žemių metalų karbonatai skyla 800—1000°C temperatūroje.


$$CaCO_3(k) \rightarrow CaO(k) + CO_2(d)$$

Šarminių žemių metalų rūgštieji karbonatai egzistuoja tik tirpaluose. Tokių karbonatų yra gamtiniame vandenyje, kuris vadinamas kietu vandeniu. Virinant kietą vandenį, rūgštieji karbonatai skyla.

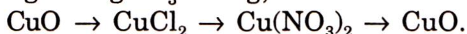

$$Ca(HCO_3)_2(aq) \rightarrow CaCO_3(k) + H_2O(s) + CO_2(d)$$

Kitų metalų karbonatai skyla į metalo oksidą ir CO_2 palyginti žemose temperatūrose.

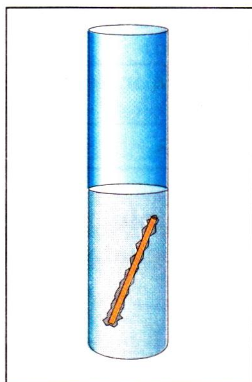
Užduotys

Sudarykite reakcijų lygtis, rodančias tokius kitimus:


$Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag$;


$CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO$.

1. Metalų aktyvumas: pavadavimo reakcijos



24 pav. Cinkas $CuSO_4$ tirpale
(bandymas)

Šiame skyriuje toliau nagrinėsime oksidacijos-redukcijos reakcijas, daugiau dėmesio skirdami metalams.

Atlikite bandymą. Į žydros spalvos vario sulfato $CuSO_4$ tirpalą panardinkite cinko Zn(k) strypelį arba įmeskite cinko granulių (24 pav.). Kas įvyko? Pirmiausia į akis turėtų kristi tai, kad cinkas pasidengė vario sluoksneliu[1]. Įdėmiai stebėdami tirpalo spalvą, turėtumėte pamatyti, kad žydra spalva pamažu blunka. Žydrą spalvą tirpalui suteikia vario jonai Cu^{2+}(aq), prisijungę tam tikrą skaičių vandens molekulių[2]. Spalvos blukimas rodo, kad tirpale mažėja vario jonų koncentracija. Spalva išbluks tuo greičiau, kuo mažesnės koncentracijos bus pradinis vario sulfato tirpalas.

Kad suprastume bandymo metu vykusius procesus, pakartokime **metalų įtampų eilę** (25 pav.). Ji atspindi metalų redukcines savybes vandeniniuose tirpaluose. Šią eilę galima suskirstyti į tris zonas:

I (nuo Li iki Al) — aktyviausi metalai, labai stiprūs reduktoriai. Atkreipkite dėmesį, kad čia pakliūva IA, IIA grupių metalai ir aliuminis.

Li	Cs	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	
Ti	V	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H_2
Cu	Ag	Hg	Pd	Ir	Pt	Au				

25 pav. Metalų įtampų eilė
Čia nurodyti tik patys svarbiausi metalai, su kuriais dažniau tenka susidurti gyvenime arba sprendžiant uždavinius. Skirtingai išryškintos trys zonos, apibūdintos vadovėlio tekste.

[1] Šioje reakcijoje skiriasi labai smulkus, dribsnių pavidalo varis. Jis juodos spalvos.
[2] Jonus, prisijungusius vandens molekules, vadiname hidratuotais. Dažniausiai hidratuoti jonai pažymimi pridėjus simbolį aq.

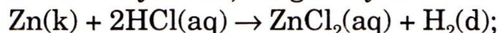
Dauguma jų reaguoja su vandeniu ir su rūgštimis, išstumdami vandenilį[1] H_2.

II (tarp Al ir H) — vidutinio aktyvumo metalai, vidutinio stiprumo reduktoriai. Jie reaguoja su rūgštimis, išstumdami H_2. Aukštoje temperatūroje gali reaguoti su vandens garais ir išstumti vandenilį. Kambario temperatūroje su vandeniu nereaguoja.

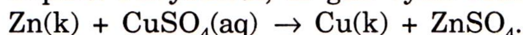
III (po H) — mažo aktyvumo metalai. Neišstumia vandenilio nei iš vandens, nei iš rūgščių.

Metalų įtampų eile remiamės, kai reikia nuspręsti:

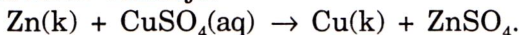
a) ar nagrinėjamas metalas gali išstumti vandenilį iš rūgščių arba vandens. Pavyzdžiui, ar gali vykti reakcija


$Zn(k) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(d)$;

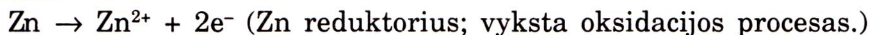
b) ar vienas metalas gali išstumti kitą metalą iš jo druskos vandeninio tirpalo. Pavyzdžiui, ar gali vykti reakcija

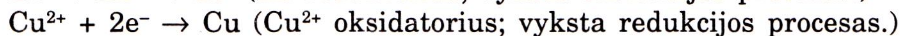

$Zn(k) + CuSO_4(aq) \rightarrow Cu(k) + ZnSO_4$.

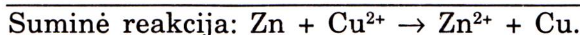
Mūsų bandymo atveju cinkas yra stipresnis reduktorius už varį, todėl gali vykti **pavadavimo** reakcija:


$$Zn(k) + CuSO_4(aq) \rightarrow Cu(k) + ZnSO_4.$$

Vykstant šiai reakcijai, elektronai iš cinko atomų pereina į vario jonus. Pavadavimo reakcijose elementai keičia savo oksidacijos laipsnius, t. y. **pavadavimo reakcijos visada būna oksidacijos-redukcijos reakcijomis.**


$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (Zn reduktorius; vyksta oksidacijos procesas.)

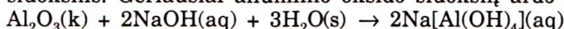

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (Cu^{2+} oksidatorius; vyksta redukcijos procesas.)


Suminė reakcija: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$.

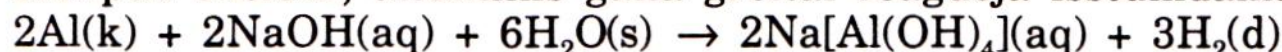
Užduotys

1. Kas atsitiks, jeigu į vieną mėgintuvėlį su vario sulfato tirpalu įdėsite cinko (gabaliuką arba miltelių), o į kitą mėgintuvėlį su cinko sulfato tirpalu įdėsite vario (gabaliuką arba miltelių)? Ar abiejuose mėgintuvėliuose vyks reakcijos (naudokitės metalų įtampų eile)? Patikrinkite savo išvadas bandymais.
2. Vario sulfatas yra nuodinga medžiaga, naikinanti grybelinių ligų sukėlėjus ir pelėsius. Tam tikru būdu paruošti vario sulfato tirpalai naudojami, kai

[1] Turbūt pastebėjote, kad namų apyvokos daiktai iš aliuminio nereaguoja su vandeniu. Aliuminio puode drąsiai galima virti sriubą. Aliuminį apsaugo jo paviršiuje susidarantis labai inertiškas aliuminio oksido sluoksnis. Pabandykite aštriu daiktu įbrėžti aliuminio gaminio paviršių. Pastebėsite, kad lieka blizganti įbrėžimo žymė. Bet gana greitai metalinis aliuminio blizgesys blanksta ir vėl susidaro matinis paviršius, t. y. susiformuoja neblizgantis aliuminio oksido sluoksnis. Geriausiai aliuminio oksido sluoksnį ardo koncentruoti šarmų tirpalai.


$Al_2O_3(k) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(s) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq)$

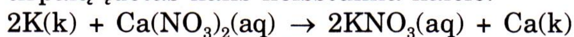
Ištirpus oksidui, aliuminis gana greitai reaguoja išstumdamas vandenilį.


$2Al(k) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(s) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq) + 3H_2(d)$

Aliuminio miltelių mišinys su natrio šarmu yra labai efektyvi priemonė kanalizacijos nuotekų vamzdžiams valyti. Sausas mišinys nereaguoja. Sukračius tokį mišinį į kriauklės ar vonios nutekėjimo skylę, mišinys sudrėksta, ir prasideda reakcija. Tirpstant natrio šarmui, išsiskiria labai daug šilumos. Taip lengviau pašalinamos riebalinės nuosėdos. Vandenilio dujų burbuliukai mechaniškai sujudina susikaupusius nešvarumus.

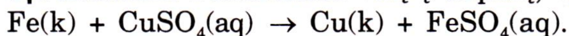
Magnis pastebimai reaguoja tik su verdančiu vandeniu.

yra bulvių ir pomidorų grybelinė liga, liaudiškai vadinama maru. Ar galima šiuos tirpalus gaminti ir laikyti cinkuotuose kibiruose bei geležiniuose purškimo įrenginiuose? Atsakymą pagrįskite.

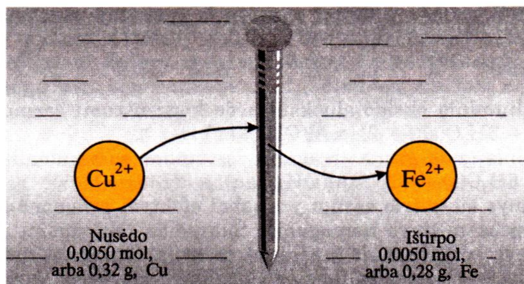
3. Kalis metalų įtampų eilėje yra prieš kalcį. Tačiau į kalcio nitrato vandeninį tirpalą įdėtas kalis neišstumia kalcio.

$2K(k) + Ca(NO_3)_2(aq) \rightarrow 2KNO_3(aq) + Ca(k)$
Kokia reakcija vyks tirpale?
4. Į tris mėgintuvėlius įdėta po gabaliuką vario. Į vieną mėgintuvėlį įpilta $Hg(NO_3)_2$ tirpalo, į kitą — $AgNO_3$ tirpalo, į trečią — $Ni(NO_3)_2$ tirpalo. Ar visuose mėgintuvėliuose vyks cheminės reakcijos? Parašykite bendrąsias, jonines ir sutrumpintas jonines reakcijų lygtis.

2. Pavadavimo reakcijos ir uždaviniai

1 p a v y z d y s. Į 100 ml 0,050 M koncentracijos $CuSO_4$ tirpalą panardinta 5,00 g geležinė vinis ir laikyta tol, kol visiškai išbluko žydra vario sulfato tirpalo spalva (26 pav.). Apskaičiuokite vinies masę, pasibaigus reakcijai. Ar per šį bandymą pakito tirpalo masė? Jei pakito, tai kiek?

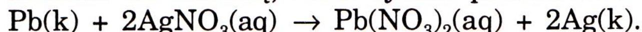
Duota: V(tirpalo) = 100 ml = 0,100 l;
$C(CuSO_4)$ = 0,050 mol/l;
m(Fe vinies) = 5,00 g.
Rasti: m(vinies po bandymo);
Δm(tirpalo po bandymo).
Sprendimas. Panardinus vinį į tirpalą, vyko reakcija:

$Fe(k) + CuSO_4(aq) \rightarrow Cu(k) + FeSO_4(aq)$.
Sutrumpinta joninė lygtis:

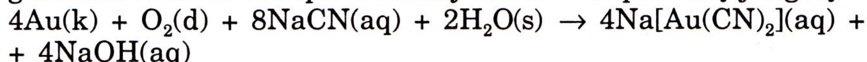
$Fe(k) + Cu^{2+} \rightarrow Cu(k) + Fe^{2+}(aq)$.
Uždavinio sąlygoje nurodyta, kad žydra vario sulfato tirpalo spalva visiškai išbluko. Tai reiškia, kad tirpale nebeliko vario jonų. Juos pakeitė geležies jonai. Žinodami pradinio tirpalo tūrį ir vario sulfato koncentraciją jame, galime apskaičiuoti, kiek molių vario sulfato buvo pradiniame tirpale.
$C = n/V$; $n = C \cdot V$ = 0,050 mol/l · 0,100 l = 0,0050 mol $CuSO_4$
$n(Cu^{2+}) = n(CuSO_4)$ = 0,005 mol

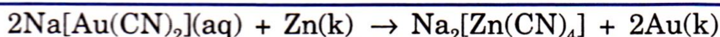


26 pav.

Reakcijos lygtis rodo, jog kiek molių vario jonų dalyvavo reakcijoje, tiek pat molių ištirpo geležies ir tiek pat molių išsiskyrė vario. Taigi geležies ištirpo:
n = 0,0050 mol; $m = n \cdot M$ = 0,0050 ~~mol~~ · 56 g/~~mol~~ = 0,28 g;
vietoj jos nusėdo vario:
n = 0,0050 mol; $m = n \cdot M$ = 0,0050 ~~mol~~ · 64 g/~~mol~~ = 0,32 g.
Kadangi nusėdusio vario masė yra didesnė už ištirpusios geležies masę, vinis pasunkėjo.
Δm = 0,32 g – 0,28 g = 0,04 g
Vinies masė po bandymo bus 5,00 g + 0,04 g = 5,04 g. Remiantis masės tvermės dėsniu, visų reagavusių medžiagų bendra masė yra lygi bendrai visų reakcijos produktų masei. Vadinasi, galime teigti, jog kiek vinis pasunkėjo, lygiai tiek pat tirpalas palengvėjo, t. y. Δm(tirpalo) = – 0,04 g (minuso ženklas rodo, kad tirpalo masė sumažėjo).
Atsakymas: m(vinies po bandymo) = 5,04 g;
Δm(tirpalo po bandymo) = – 0,04 g.

2 p a v y z d y s. Į sidabro nitrato tirpalą panardinus švininį strypą, jo paviršius pasidengė sidabru. Kiek gramų sidabro nusėdo ant strypo paviršiaus, jeigu pasidabruoto strypo masė yra 0,225 g didesnė už pradinę švininio strypo masę?
Duota: Δm = 0,225 g.
Rasti: m(Ag).
Sprendimas. Pagal vietą metalų įtampų eilėje švinas yra aktyvesnis metalas už sidabrą, todėl vyksta pavadavimo reakcija:

Pb(k) + $2AgNO_3$(aq) → $Pb(NO_3)_2$(aq) + 2Ag(k).
Masės pokytis Δm = 0,225 g nesutampa nei su ištirpusio švino, nei su nusėdusio sidabro mase. Iš reakcijos lygties matome, kad: *ištirpus* 1 moliui švino, kurio masė m = 207 g/~~mol~~ · 1 ~~mol~~ = 207 g, *nusėda* 2 moliai sidabro, kurio masė m = 108 g/~~mol~~ · 2 ~~mol~~ = 216 g.
Taigi strypo masė *padidėja* Δm = 216 – 207 = 9 g.
Nusėdus 2 mol Ag, strypas pasunkėja 9 g,
nusėdus x mol Ag, strypas pasunkėtų 0,225 g.
Randame, kad x = 0,05 mol Ag. Tokio kiekio sidabro masė:
m = 108 g/~~mol~~ · 0,05 ~~mol~~ = 5,4 g.
Atsakymas: nusėdo 5,4 g sidabro.

3 p a v y z d y s. Pavadavimo reakcijose gali dalyvauti ne tik paprasti metalų jonai, bet ir gerokai sudėtingesni jonai, vadinami kompleksiniais. Pavyzdžiui, auksą iš rūdų galima išskirti tokiu būdu. Pirmiausia aukso rūda paveikiama natrio cianido tirpalu ir oro deguonimi. Auksas ištirpsta sudarydamas kompleksinį junginį.

4Au(k) + O_2(d) + 8NaCN(aq) + $2H_2O$(s) → $4Na[Au(CN)_2]$(aq) +
+ 4NaOH(aq)
Auksas iš gauto tirpalo išstumiamas už auksą aktyvesniu metalu, pavyzdžiui, cinku.


$2Na[Au(CN)_2](aq) + Zn(k) \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au(k)$

Kiek gramų cinko sunaudojama išskiriant vieną kilogramą aukso?

Duota: $m(Au) = 1$ kg = 1000 g.

Rasti: $m(Zn)$.

Sprendimas.

$n = m/M$; $n(Au) = 1000$ g/197 g/mol = 5,076 mol Au

Reakcijos lygtis rodo, kad 1 molis Zn išstumia 2 molius Au. Vadinasi, cinko reikia perpus mažiau, negu susidaro aukso.

$n(Zn) = 1/2\ n(Au)$ = 5,076 mol/2 = 2,54 mol

$m = n \cdot M$; $m(Zn)$ = 2,54 mol · 65 g/mol = 165 g

Atsakymas: kad išsiskirtų 1 kg aukso, reikia 165 g cinko.

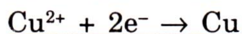
Užduotys

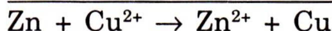
1. Kadmio plokštelė panardinta į nikelio nitrato tirpalą. Po kurio laiko plokštelę ištraukus, jos masė buvo sumažėjusi 0,53 g.
   a) Kiek gramų kadmio ištirpo?
   b) Kiek gramų nikelio nusėdo plokštelės paviršiuje?
   c) Kiek gramų kadmio nitrato susidarė tirpale?
   d) Kiek pakito tirpalo masė?
   Pavadavimo reakcijos lygtis:
   $Ni(NO_3)_2(aq) + Cd(k) \rightarrow Ni(k) + Cd(NO_3)_2(aq)$.
2. Kiek gramų cinko miltelių reikia įdėti į 120 g tirpalo, kuriame gyvsidabrio(II) nitrato $Hg(NO_3)_2$ masės dalis yra 3,0%, kai norima, kad tirpale neliktų gyvsidabrio jonų? Apskaičiuokite cinko nitrato masės dalį tirpale, susidariusiame išsiskyrus gyvsidabriui.
3. Pasižiūrėjęs į metalų įtampų eilę, mokinys nusprendė, kad variui išskirti iš vario sulfato vandeninio tirpalo tinka kalcis. Tačiau, įdėjęs kalcio gabaliuką į tirpalą, jis pastebėjo, kad išsiskyrė kažkokios dujos ir iškrito žydros spalvos nuosėdos. Kokie procesai vyko tirpale?

3. Galvaniniai elementai

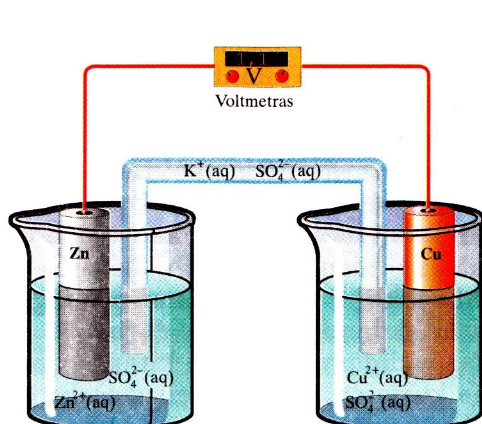
Dar kartą grįžkime prie bandymo, kuriuo pradėjome šį skyrių. Tarp cinko (metalo) ir vario sulfato (tirpalo) gali vykti pavadavimo reakcija.


$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

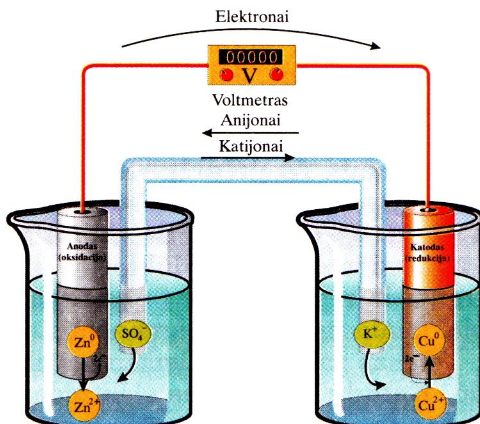

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$


$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

Mes šią reakciją įvykdėme panardindami cinką tiesiai į vario sulfato tirpalą. Reakcijos metu elektronai iš cinko atomų pereina vario jonams. Pasirodo, kad ta pati oksidacijos-redukcijos reakcija gali vykti kiek kitaip. Pasiskolinę iš fizikos kabineto didelės varžos (geriausiai elektroninį) voltmetrą, galite atlikti tokį bandymą. Į vieną stiklinę įpilkite 1,0 M vario sulfato tirpalo ir įmerkite varinį strypelį ar varinės skardos juostelę. Į kitą stiklinę įpilkite 1,0 M cinko sulfato tirpalo ir įmerkite cinko strypelį ar skardos juostelę. Tirpalus sujunkite U formos vamzdeliu, kuriame yra

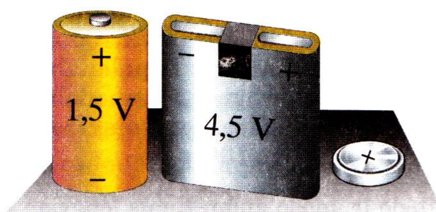


27 pav. Vario ir cinko elementas



28 pav. Elektronų judėjimas laidininku ir jonų judėjimas U formos vamzdeliu

kalio sulfato tirpalas. Vamzdelio galus užkimškite vatos gniužulėliais. Taip tirpalai negali mechaniškai susimaišyti, bet tarp jų yra elektrinis kontaktas. Į tirpalus panardinti metaliniai strypeliai ar skardos juostelės vadinami **elektrodais**. Prijunkite voltmetro gnybtus prie elektrodų (27 pav.). Voltmetras parodys, kad tarp elektrodų yra susidaręs potencialų skirtumas (jeigu tirpalų koncentracijos atitinka mūsų pateiktąsias, voltmetras rodys apie 1,1 V potencialų skirtumą). Iš fizikos kurso žinome, kad dėl potencialų skirtumo susidaro kryptingas krūvių judėjimas, vadinamas elektros srove. Vadinasi, iš vieno elektrodo į kitą galės tekėti **elektros srovė**. Potencialų skirtumas tarp cinko ir vario elektrodų susidarė dėl šių metalų skirtingų redukcinių savybių. Kaip ir tiesiogiai panardinus į vario sulfato tirpalą, cinko atomai yra linkę atiduoti savo elektronus vario jonams. Tik dabar elektronai nebegali tiesiai pereiti iš cinko atomų į vario jonus. Atskyrus reagentus į atskiras stiklines, cinko elektronai turi judėti metaliniu laidininku iki vario elektrodo ir tik tenai gali prisijungti prie tirpale esančių vario jonų (28 pav.). Tam tikra kryptimi laidininku iš vieno elektrodo į kitą judantys elektronai gali atlikti darbą. Mūsų nagrinėtas įrenginys yra **elektros energijos šaltinis**. Jame cheminė energija paverčiama elektrine energija. Tokie įrenginiai vadinami **galvaniniais elementais**. Su jais esate susidūrę visi. Buityje galvaniniai elementai dažniausiai vadinami baterijomis. Ne didesni už sagą galvaniniai elementai yra dedami į elektroninius laikrodžius, skaičiuotuvus, o didesni, kiek kitokios konstrukcijos dedami į nešiojamuosius grotuvus, radijo imtuvus, elektrinius žibintuvėlius ir t. t. (29 pav.).



29 pav. Įvairūs galvaniniai elementai

Deja, mūsų aprašytas vario ir cinko galvaninis elementas yra labai mažo galingumo. Jeigu prie jo prijungsite elektrinio žibintuvėlio lemputę, ši tikrai nešvies. Bet fizikiniai ir cheminiai reiškiniai, aprašyti nagrinėjant vario ir cinko galvaninį elementą, yra bendri visiems tokio pobūdžio įrenginiams. **Iš principo bet kuri *savaime vykstanti* oksidacijos-redukcijos reakcija gali būti pritaikyta cheminei energijai paversti į elektros energiją.** Svarbiausia — reikia sukurti tokią konstrukciją, kad oksidatorius ir reduktorius būtų atskirti vienas nuo kito. Tada elektronai iš reduktoriaus į oksidatorių gali pakliūti tik judėdami prijungto elektrinio prietaiso grandinėmis, kartu atlikdami naudingą darbą.

Vienas galvaninio elemento elektrodas vadinamas katodu, kitas — anodu. **Katodu** vadinamas elektrodas, prie kurio vyksta redukcijos reakcija, o **anodu** — elektrodas, prie kurio vyksta oksidacijos reakcija[1]. Mūsų nagrinėto galvaninio elemento anodas yra cinko elektrodas, o katodas — vario elektrodas.

Anodas: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (Zn reduktorius; vyksta oksidacijos procesas).

Katodas: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (Cu^{2+} oksidatorius; vyksta redukcijos procesas).

Kol kas mes akcentavome reiškinius, vykstančius prie elektrodų. Įdomu, kokie pakitimai vyksta $CuSO_4$ ir $ZnSO_4$ tirpaluose ir tuos tirpalus jungiančiame vamzdelyje? Cinko atomai, atsiskyrus nuo jų elektronams, virsta cinko jonais Zn^{2+} ir pereina į tirpalą. Todėl stiklinėje su cinko sulfatu didėja Zn^{2+} jonų koncentracija, o cinko elektrodas lengvėja. Kyla klausimas. Ar gali didėti katijonų (šiuo atveju Zn^{2+}) koncentracija, nedidėjant anijonų koncentracijai? Tokiame tirpale būtų pažeista elektrinio neutralumo sąlyga. Bet to neatsitinka, nes tirpalas pasipildo sulfato anijonais iš vamzdelio.

Elektronai, nukeliavę iki vario elektrodo, redukuoja vario jonus iki atomų, kurie nusėda ant elektrodo. Todėl stiklinėje su vario sulfatu mažėja vario jonų koncentracija, o vario elektrodas sunkėja. Šio tirpalo neutralumą užtikrina kalio katijonai, pereidami iš vamzdelio į indą su vario sulfatu.

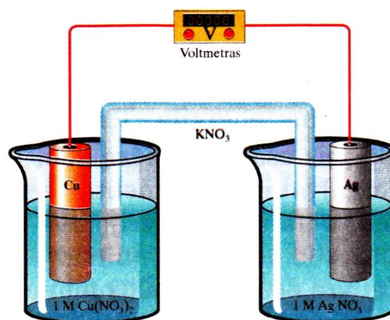
Iš to, kas pasakyta, darosi aišku, kam reikalingas indelius jungiantis vamzdelis su kalio sulfato tirpalu:

a) tarp tirpalų yra elektrinis kontaktas, todėl jie elektriškai neutralūs;

b) tirpalai negali laisvai susimaišyti.

Užduotys

1. Apibūdinkite procesus, kurie vyksta, kai:
   a) į M sidabro nitrato tirpalą $AgNO_3(aq)$ panardiname vario strypelį;
   b) sudarome galvaninį elementą iš vario elektrodo, panardinto 1 M vario nitrato tirpale, ir sidabrinio elektrodo, panardinto 1 M sidabro nitrato tirpale; abu indeliai su tirpalais sujungiami vamzdeliu, užpildytu kalio nitrato tirpalu, o elektrodai prijungti prie voltmetro (30 pav.).

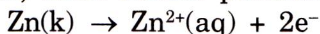


30 pav.

[1] Katodo ir anodo apibrėžimus lengviau prisiminsite atkreipę dėmesį, kad vienoje apibrėžimo dalyje vartojami žodžiai *katodas* ir *redukcija* prasideda priebalsėmis, o kitoje dalyje vartojami žodžiai *anodas* ir *oksidacija* prasideda balsėmis.

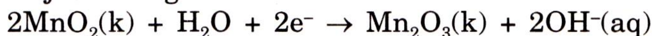
4. Sausasis elementas

Vienas iš populiariausių galvaninių elementų yra vadinamasis sausasis, arba Leklanšė (*Leclanché*), elementas. Jis naudojamas žibintuvėliams, radijo imtuvams, nešiojamiesiems grotuvams ir kitokiems elektriniams aparatams. Sausojo elemento sandara pavaizduota 31 paveiksle. Elementas yra sumontuotas indelyje iš cinko. Cinko indelis yra Leklanšė elemento anodas. Jis oksiduojasi, todėl indelis pamažu tirpsta.



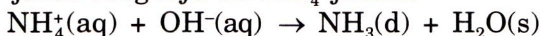
$$Zn(k) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

Nors Leklanšė elementas vadinamas sausuoju, jis nėra visiškai „sausas“. Vietoj tirpalo jame yra MnO_2 ir suodžių pastos, sudrėkintos $ZnCl_2$ ir NH_4Cl tirpalu. Elemento centre yra grafitinis strypelis — katodas. Ant katodo redukuojasi mangano dioksidas.



$$2MnO_2(k) + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(k) + 2OH^-(aq)$$

Susidarę OH^- jonai reaguoja su NH_4^+ jonais.



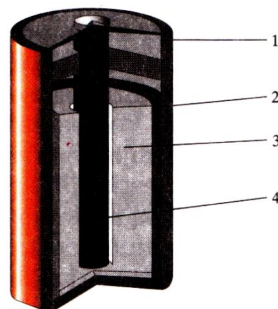
$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(d) + H_2O(s)$$

Susidarančios amoniako dujos gali izoliuoti katodą nuo elektrolito, todėl elementas nustotų veikęs. Taip neatsitinka, kai cinko jonai sudaro kompleksinius jonus su amoniaku ir kristalizuojasi druska.



$$Zn^{2+}(aq) + 2NH_3(d) + 2Cl^-(aq) \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2(k)$$

Sausasis elementas turi vieną trūkumą — leidžiant didesnio stiprumo srovę, dalis reakcijų nespėja įvykti, todėl kaupiasi nepageidaujami produktai (pavyzdžiui, $NH_3(d)$) ir elemento sukuriamas potencialų skirtumas sumažėja. Pastovėjęs kiek laiko („pailsėjęs“), elementas vėl gali veikti normaliai. Leklanšė elementas priskiriamas vadinamiesiems pirminiams galvaniniams elementams. Pirminiais elementais vadinami tokie galvaniniai elementai, kurie veikia tol, kol išsieikvoja juose esančios medžiagos. Jų neįmanoma regeneruoti ir naudoti dar kartą.



31 pav. Sausasis (Leklanšė) elementas
Jį sudaro: 1) apsauginis indelis; 2) cinko indelis (anodas); 3) elektrolitas (drėgna pasta, kurioje yra MnO_2, NH_4Cl, $ZnCl_2$ ir suodžių); 4) grafitinis strypelis (katodas). Tarp Leklanšė elemento elektrodų yra sukuriamas apie 1,5 V potencialų skirtumas.

Užduotys

1. Sausajame elemente vykstančius cheminius procesus galima užrašyti keturiomis lygtimis (dvi iš jų yra oksidacijos ir redukcijos reakcijos). Pabandykite iš jų sudaryti vieną reakcijos lygtį, rodančią kitimus sausajame elemente.
2. Naudodamiesi pirmojoje užduotyje sudaryta sumine lygtimi, apskaičiuokite, kiek molių vandens susidaro ištirpus 3,25 g cinko anodo.

5. Elektrolizė

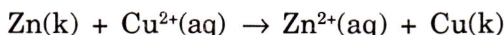
Dar kartą grįžkime prie vario ir cinko galvaninio elemento. Kas atsitiktų, jeigu prie elektrodų prijungtume kitą (galingesnį) srovės šaltinį, sukuriantį **priešingą potencialų skirtumą** (32 pav.)? Jis priverstų elektronus judėti ne iš cinko elektrodo į vario, o atvirkščiai. Pakeitus elektronų judėjimo kryptį, pakis ir cheminės reakcijos prie elektrodų. Prie cinko elektrodo vyks ne oksidacijos, o redukcijos reakcijos. Cinko elektrodas pasidarys katodu.

$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$ (Vyksta Zn^{2+} redukcijos procesas, t. y. cinko elektrodas tapo katodu.)

Dėl prijungto srovės šaltinio iš vario elektrodo elektronai bus atimami, varis oksiduosis iki vario jonų, t. y. vario elektrodas pasidarys anodu.

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ (Vyksta Cu oksidacijos procesas, t. y. vario elektrodas tapo anodu.)

Mūsų bandymai rodo, kad savaime gali vykti tokia oksidacijos-redukcijos reakcija.



$$Zn(k) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(k)$$

Sudarius tinkamas sąlygas, šios reakcijos metu išsiskirianti energija gali būti paversta elektros energija. Taip veikia galvaniniai elementai. **Panaudoję kitą energijos šaltinį, galime padaryti, kad vyktų reakcija, kuri pati savaime negalima.**



$$Zn^{2+}(aq) + Cu(k) \rightarrow Zn(k) + Cu^{2+}(aq)$$

Oksidacijos-redukcijos reakcijos, kurios gali vykti panaudojus elektros srovę, vadinamos **elektrolizės** reakcijomis, arba tiesiog **elektrolize**. Įrenginys, kuriame vyksta elektrolizė vadinamas **elektrolizeriu**. Anksčiau nagrinėjome grįžtamąsias mainų reakcijas.

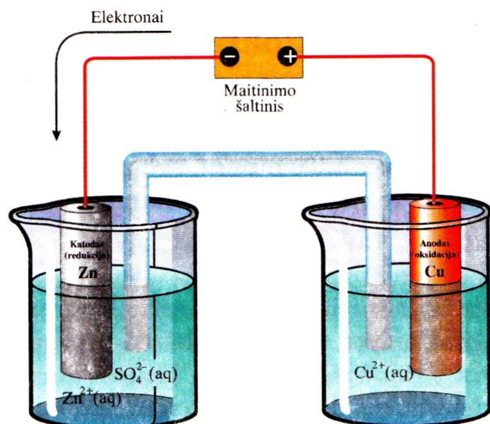
Galime suformuluoti dvi išvadas.

1. Pritaikius savaime vykstančias oksidacijos-redukcijos reakcijas, galima išgauti elektros energiją (galvaninio elemento reakcijos).
2. Naudojant elektros energiją, gali vykti tokios oksidacijos-redukcijos reakcijos, kurios savaime nevyksta (elektrolizės reakcijos).

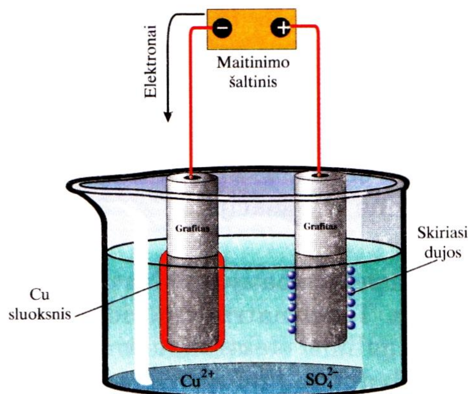
Konstruojant galvaninį elementą, svarbu, kad medžiagos, kurios oksiduojasi, nesimaišytų su medžiagomis, reikalingomis redukcijos procesui. Elektrolizės reakcijos vyksta daug paprasčiau. Dažniausiai abu elektrodai gali būti tame pačiame tirpale. Pabandykime praktiškai atlikti elektrolizės procesą. Prireiks labai paprastų priemonių. Suraskite:

a) nuolatinės elektros srovės šaltinį, pavyzdžiui, parduotuvėse parduodamą 1,5 V sausąjį elementą, kokį dedate į radijo imtuvus;
b) porą gabaliukų laido;
c) du elektrodus (galite naudoti grafito strypelius, išimtus iš seno sausojo elemento arba iš pieštuko);
d) stiklinį indelį su vario sulfato tirpalu.

Pirmiausia panardinkite grafito strypelį į vario sulfato tirpalą. Įsitikinsite, kad jokių pakitimų nesimato. Dabar sujunkite visas paruoštas



32 pav. Vario ir cinko elementas su kitu srovės šaltiniu



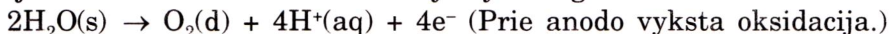
33 pav. $CuSO_4$ elektrolizė grafitiniais elektrodais

priemones taip, kaip pavaizduota 33 paveiksle. Netrukus pamatysite, kad strypelis, prijungtas prie neigiamojo sausojo elemento elektrodo, pasidengia vario apnašomis. Vyksta redukcijos procesas:



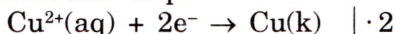
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$ (Prie katodo vyksta redukcija.)

Prie kito strypelio susidarys dujų burbuliukai. Prie šio elektrodo oksiduojasi vanduo. Išsiskiriančios dujos yra deguonis:

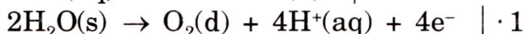


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^-$ (Prie anodo vyksta oksidacija.)

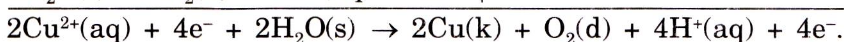
Lygindami oksidacijos-redukcijos reakcijas, išmokome sudėti jų puslygtes. Svarbiausias reikalavimas sudedant puslygtes — prijungtų ir atpalaiduotų elektronų skaičiai turi sutapti. Tam parenkame tinkamus daugiklius, iš kurių dauginamos puslygtės. Vario sulfato elektrolizės puslygtės sudedamos taip:



$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k) \quad | \cdot 2$

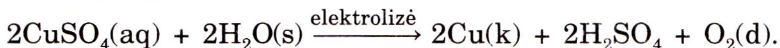


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad | \cdot 1$



$2Cu^{2+}(aq) + 4e^- + 2H_2O(s) \rightarrow 2Cu(k) + O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^-.$

Bendroji lygtis:



$$2CuSO_4(aq) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} 2Cu(k) + 2H_2SO_4 + O_2(d).$$

Norėdami pabrėžti, kad elektrolizės reakcijos pačios savaime nevyksta, prie elektrolizės lygčių vartosime nuorodą — elektrolizė.

Šis poskyris — tik pirmoji mūsų pažintis su elektrolizės reakcijomis. Detaliau jas nagrinėsime tolesniuose poskyriuose.

Užduotys

1. Šio skyriaus 3 poskyrio 1 užduotyje buvo aprašytas vario ir sidabro galvaninis elementas. Kokie procesai vyktų prie elektrodų, jeigu vietoj voltmetro prijungtume kitą elektros srovės šaltinį, galintį sukurti priešingą potencialų skirtumą?
2. Ar skiriasi *anodo* bei *katodo* apibrėžimai galvaniniam elementui ir elektrolizeriui?

6. Išlydyto natrio chlorido elektrolizė

Kietas natrio chloridas yra nelaidus elektros srovei. (Prisiminkite joninių medžiagų sandarą. Kietą natrio chloridą sudaro tvarkingai išsidėstę Na^+ ir Cl^- jonai. Jie negali judėti elektros lauke.) Tirpinant arba lydant natrio chloridą, kristalinė gardelė išardoma. Tokį procesą vadiname elektrolitine disociacija.



$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Tirpale arba lydale Na^+ ir Cl^- jonai yra judrūs, jie gali pernešti elektros srovę. Todėl natrio chlorido tirpalai ir lydalai yra laidūs elektros srovei, juos galima elektrolizuoti.

Išlydytame natrio chloride yra tik dviejų rūšių dalelės: Na^+ ir Cl^- jonai. Jokių kitų jonų ar molekulių natrio chlorido lydale nėra. Tad akivaizdu, kad pradėjus leisti elektros srovę vieni jonai turės dalyvauti oksidacijos, o kiti redukcijos procese. Teigiamieji natrio jonai juda prie neigiamojo elektrodo, prisijungia elektroną ir redukuojasi iki natrio.



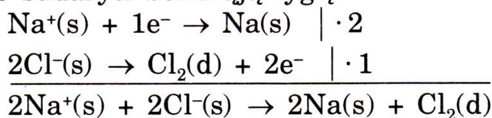
$$Na^+(s) + 1e^- \rightarrow Na(s)$$

Neigiamieji chlorido jonai juda prie teigiamojo elektrodo, atiduoda elektroną ir oksiduojasi iki chloro atomų, kurie jungiasi į chloro molekules — Cl_2.

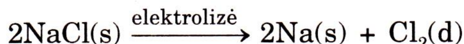


$$2Cl^-(s) \rightarrow Cl_2(d) + 2e^-$$

Laikydamiesi oksidacijos-redukcijos reakcijų lyginimo taisyklių, galime sudaryti bendrąją lygtį:

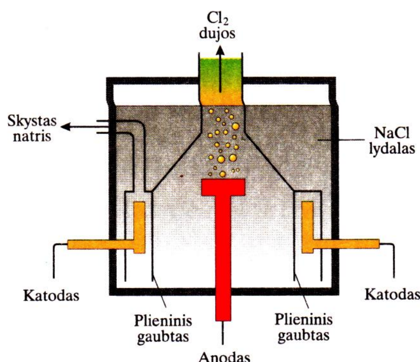


$$Na^+(s) + 1e^- \rightarrow Na(s) \quad | \cdot 2$$
$$2Cl^-(s) \rightarrow Cl_2(d) + 2e^- \quad | \cdot 1$$
$$2Na^+(s) + 2Cl^-(s) \rightarrow 2Na(s) + Cl_2(d)$$



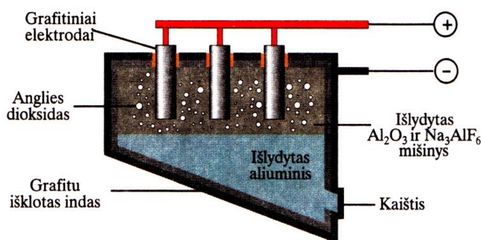
$$2NaCl(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} 2Na(s) + Cl_2(d)$$

Natrio chloridas lydosi maždaug 800°C temperatūroje. Elektrolizuoti tokioje aukštoje temperatūroje yra nepatogu ir brangu. Laimei, natrio chloridas, sumaišytas su kai kuriomis kitomis druskomis, lydosi žemesnėje temperatūroje. Pramoninė išlydyto natrio chlorido elektrolizė atliekama maždaug 500°C temperatūroje. Elektrolizės įrenginio schema pavaizduota 34 paveiksle. Prisiminkite, kad šarminiai metalai lydosi palyginti žemose temperatūrose. Natris lydosi 98°C temperatūroje. Vykstant elektrolizei, susidaro skystas natris, kurio tankis mažesnis už išlydyto natrio chlorido tankį. Todėl skystas natris kyla į viršų, yra surenkamas specialiame gaubte ir nusiurbiamas į sau-



34 pav. Pramoninė NaCl lydalo elektrolizė

gyklą. Pramoninis elektrolizės įrenginys yra sukonstruotas taip, kad elektrolizės produktai (skystas natris ir chloro dujos) negalėtų susimaišyti, mat tarp jų vyksta jungimosi reakcija.

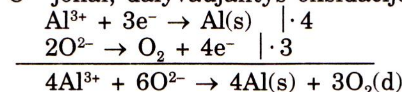


35 pav. Aliuminio gamyba

Natris reikalingas kai kurioms organinės sintezės reakcijoms (sintetinant kaučiuką, antidetonacinius priedus benzinui), branduolinei energetikai (šilumai perduoti), kitiems metalams redukuoti ir t. t.

Chloras naudojamas įvairiausių organinių junginių, balinimo priemonių gamybai. Chloro junginiais balinamas popierius, tekstilės gaminiai. Chloro junginiais dezinfekuojamas vanduo.

Aliuminio gamyba (35 pav.). Vienas iš plačiausiai naudojamų metalų — aliuminis — taipogi gaminamas elektrolizuojant lydalus. Aliuminio gamybos žaliava yra boksitas, kurio sudėtį galima išreikšti formule $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Perdirbus gamtinę žaliavą, pagaminamas grynas Al_2O_3. Aliuminio oksidas yra labai inertiška ir sunkiai besilydanti medžiaga. Jam išlydyti reikėtų 2045°C temperatūros, dėl to labai padidėtų aliuminio kaina. Pasirodo, kad aliuminio oksidas, sumaišytas su medžiaga, vadinama kriolitu (formulė $Na_3[AlF_6]$), lydosi maždaug 1000°C temperatūroje. Lydale susidaro Al^{3+} ir O^{2-} jonai, dalyvaujantys oksidacijos-redukcijos procese.



$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al(s) \quad | \cdot 4$$
$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^- \quad | \cdot 3$$
$$4Al^{3+} + 6O^{2-} \rightarrow 4Al(s) + 3O_2(d)$$

Gaminant aliuminį, naudojami grafito elektrodai, kurie reaguoja su išsiskiriančiu deguonimi ir sudaro anglies dioksidą CO_2. Todėl bendroji reakcijos lygtis, atspindinti aliuminio gamybą, gali būti rašoma taip:



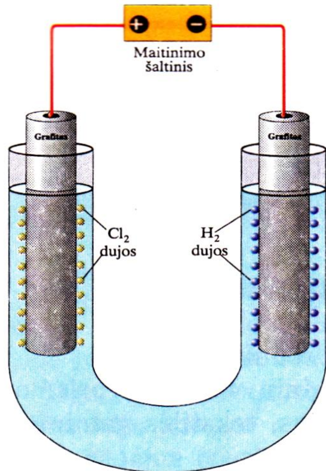
$$2Al_2O_3(s) + 3C(k) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} 4Al(s) + 3CO_2(d).$$

Užduotys

1. Sudarykite elektrolizės procesų, vykstančių elektrolizuojant išlydytą kalio chloridą, lygtis.
2. Magnis naudojamas kai kuriems lengviems ir tvirtiems metalų lydiniams. Dideli kiekiai magnio pagaminami elektrolizuojant išlydytą magnio chloridą. Parašykite išlydyto magnio chlorido elektrolizės puslygtes ir bendrąją lygtį.
3. Kiek kubinių metrų CO_2 dujų (n. s.) susidaro gaminant 1 toną aliuminio? (Žr. aliuminio gamybos bendrąją lygtį šio poskyrio tekste.)

7. Natrio chlorido tirpalo elektrolizė

Natrio chlorido lydale buvo tik dviejų rūšių dalelės: Na^+ ir Cl^- jonai. Natrio chlorido tirpale, be šių jonų, yra vandens molekulių H_2O, kurios irgi gali dalyvauti elektrolizės procesuose. Todėl aprašyti tirpalų elektrolizę yra kiek sunkiau. Bet natrio chlorido tirpalo elektrolizę įmanoma atlikti net mokyklos laboratorijoje. Vienas iš elektrolizės reakcijos produktų



36 pav. NaCl tirpalo elektrolizė

bus nuodingos chloro dujos, todėl bandymas daromas **traukos spintoje**. Bandymui reikia:

a) NaCl tirpalo (NaCl masės dalis — 10%);

b) indo, kuriame vyks elektrolizė (pavyzdžiui, U formos vamzdelio) su grafitiniais elektrodais (36 pav.);

c) laidų;

d) nuolatinės elektros srovės šaltinio;

c) fenolftaleino tirpalo (fenolftaleinas yra indikatorius, bazinėje aplinkoje nusidažantis avietine spalva[1]).

Į natrio chlorido tirpalą įlašinkite kelis lašus fenolftaleino tirpalo. Pasidarykite elektrolizės prietaisą, pavaizduotą 36 paveiksle. Įjungus elektros srovę, prasideda elektrolizės reakcija. Prie teigiamojo elektrodo (anodo), kaip ir lydalo elektrolizės atveju, Cl^- jonai oksiduojasi iki Cl_2(d) molekulių. Tai matome iš prie elektrodo besiformuojančių dujų burbuliukų. (Išjungę elektros srovę ir ištraukę anodą, pajusime chloro kvapą. Prisiminkite, kad chloras yra nuodingas, todėl uostyti reikėtų labai atsargiai.)

Anodas: $2Cl^- \rightarrow Cl_2(d) + 2e^-$.

Kas šiuo atveju vyksta prie katodo (neigiamojo elektrodo)? Kai natrio chloridas išlydytas, prie katodo redukavosi natrio jonai. Susidarė natris. Ar galima tikėtis, kad tas pats procesas vyks tirpale? Vargu. Žinome, kad natris reaguoja su vandeniu, todėl vandeniniame tirpale susidaryti negali. Natrio jonai elektrolizėje nedalyvauja. Vietoj jų redukuojasi vandens molekulės.

Katodas: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq)$.

Kad procesas vyksta taip, rodo prie katodo susidarantys dujų burbuliukai ir pakitusi greta katodo esančio tirpalo spalva — dėl susidarančių OH^- jonų fenolftaleino tirpalas pasidaro avietinis. (Pauostę katodą įsitikintumėte, kad prie jo išsiskyrusios dujos bekvapės.)

Sudarykime suminę natrio chlorido tirpalo elektrolizės lygtį.

Anodas: $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(d) + 2e^- \quad |\cdot 1.$

Katodas: $2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq) \quad |\cdot 1.$

$2Cl(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow Cl_2(d) + H_2(d) + 2OH^-(aq)$

Bendroji lygtis:

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} Cl_2(d) + H_2(d) + 2NaOH(aq).$$

Natrio chlorido tirpalo elektrolizė yra viena iš pramoninių reakcijų. Tokiu būdu gaminamos trys dideliais kiekiais naudojamos cheminės medžiagos: vandenilio dujos, chloro dujos ir natrio hidroksidas.

Iš kelių galimų elektrolizės reakcijų vyksta ta, kuriai reikia mažiau energijos. Vandens molekulės neturi krūvio, todėl jų yra ir prie anodo, ir

[1]Fenolftaleino tablečių galima nusipirkti vaistinėje.

prie katodo. Kai yra Na^+ jonų ir H_2O molekulių, lengviau redukuojasi vandens molekulės, o kai yra Cl^- jonų ir H_2O molekulių, lengviau oksiduojasi Cl^- jonai.

Užduotys

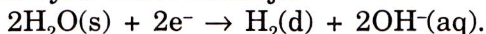
1. Kalio jonai, kaip ir natrio, negali redukuotis elektrolizuojant vandeninius tirpalus. Remdamiesi nagrinėtu NaCl tirpalo elektrolizės pavyzdžiu, sudarykite KCl tirpalo elektrolizės lygtį.
2. Elektrolizės reakcijose Cl^-, Br^- ir I^- anijonai gali būti oksiduojami iki vieninių medžiagų Cl_2, Br_2 ir I_2. Remdamiesi nagrinėtu NaCl tirpalo elektrolizės pavyzdžiu, sudarykite:
   a) NaBr tirpalo elektrolizės lygtį;
   b) NaI tirpalo elektrolizės lygtį.

8*. Tirpalų elektrolizė

Sudarydami elektrolizės reakcijų lygtis, laikysimės tokios tvarkos. Pirmiausia nuspręsime, kas turėtų vykti prie katodo, ir parašysime atitinkamą puslygtę. Po to nagrinėsime, kas turėtų vykti prie anodo, ir vėl parašysime atitinkamą puslygtę. Puslygtes sudėsime, vadovaudamiesi tuo pačiu principu, kaip ir lygindami įprastines oksidacijos-redukcijos reakcijas: prijungtų elektronų skaičius turi būti lygus atiduotų elektronų skaičiui.

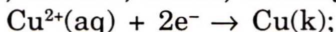
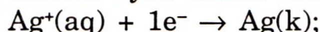
Procesai prie katodo

Prisiminkite, kad metalų įtampų eilę mes suskirstėme į tris zonas (žr. 25 pav.). Toks skirstymas pravers nagrinėjant elektrolizės reakcijas. Patys aktyviausi metalai (nuo Li iki Al imtinai) neišsiskiria elektrolizuojant jų junginių vandeninius tirpalus. Elektrolizuojant ličio, natrio, kalio, kalcio, aliuminio ir kitų aktyviausiųjų metalų junginių tirpalus, redukcijos reakcijoje dalyvauja vandens molekulės, o ne metalo jonai. Visais šiais atvejais prie katodo vyks tokia reakcija:

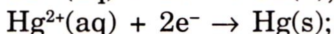
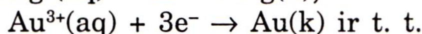


$$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq).$$

Trečiosios zonos metalų jonai (Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+} ir kt.) labai lengvai redukuojasi, kol tampa laisvuoju metalu. Todėl, elektrolizuojant vario, gyvsidabrio, sidabro, aukso, druskų tirpalus, prie katodo vyks tokios reakcijos:

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$; $Ag^+(aq) + 1e^- \rightarrow Ag(k)$;

$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg(s)$; $Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(k)$ ir t. t.

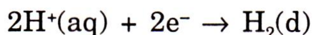
Viduriniajai metalų įtampų eilės zonai priklauso vidutinio aktyvumo metalai. Šių metalų jonų galimybė redukuotis nedaug skiriasi nuo vandens molekulių polinkio redukuotis. Todėl vienu metu vyksta dvi konkuruojančios reakcijos. Pavyzdžiui, cinko druskų tirpaluose prie katodo vyksta tokios reakcijos:



$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(k); \quad 2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq).$$

Dalis elektros srovės tenka cinko jonų, kita dalis vandens molekulių redukcijai. Šių dviejų puslygčių *negalima rašyti viena bendrąja lygtimi*. Ką daryti su dviem katodo puslygtėmis, sužinosite truputėlį vėliau.

Baigiant nagrinėti galimus redukcijos procesus, dar reikėtų pasakyti, kas vyksta elektrolizuojant rūgščių tirpalus. Prie katodo susidaro vandenilio dujos.



$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(d)$$

Visi nagrinėti atvejai apibendrinti 19 lentelėje.

19 lentelė

Procesai prie katodo, elektrolizuojant vandeninius tirpalus

Kas elektrolizuojama (palyginkite su metalų įtampų eile)	**Kas susidaro**	**Redukcijos puslygčių pavyzdžiai**
Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al junginių tirpalai	Skiriasi H_2 dujos	$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq)$
Ti, V, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Sn junginių tirpalai	Skiriasi H_2 dujos ir metalas	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(k)$ $2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq)$
Rūgščių tirpalai	Skiriasi H_2 dujos	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(d)$
Cu, Ag, Hg, Pd, Ir, Pt junginių tirpalai	Skiriasi metalas	$Ag^+(aq) + 1e^- \rightarrow Ag(k)$

Užduotys

Parašykite puslygtes, rodančias, kas vyksta prie katodo, jeigu elektrolizuojame šių medžiagų tirpalus: a) $LiNO_3$; b) HCl; c) $CoCl_2$; d) $Hg(NO_3)_2$.

Procesai prie anodo

Išskirsime tris svarbiausius procesų, vykstančių prie anodo, atvejus. Pasirinkti vieną iš trijų galimų variantų jums padės 20 lentelė.

20 lentelė

Procesų, vykstančių prie anodo, pasirinkimo planas

Iš ko pagamintas anodas		
Iš platinos, aukso, grafito		**Iš kitų metalų**
Toks anodas vadinamas inertiniu. Jo paskirtis — tik perduoti elektrine grandine tekančius elektronus tirpalo molekulėms arba jonams. Anodas nesioksiduoja		Toks anodas vadinamas tirpiu. Anodas oksiduojasi. Tirpalo jonai ir molekulės elektrolizėje nedalyvauja
Kokių anijonų yra tirpale		
Tirpale yra nedeguoninių rūgščių anijonų, kaip Cl^-, Br^-, S^{2-} ir kt.	Tirpale yra deguoninių rūgščių anijonų, kaip SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, ClO_4^- ir kt.	
Anijonai oksiduojasi iki vieninių medžiagų	Oksiduojasi vanduo. Skiriasi deguonies dujos. Tirpalas prie anodo rūgštėja	Anodas oksiduojasi (metalas tirpsta)
$2Cl^- \rightarrow Cl_2(d) + 2e^-$ $2Br^- \rightarrow Br_2(d) + 2e^-$ $S^{2-} \rightarrow S(k) + 2e^-$	$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) +$ $+ 4e^-$	$Cu(k) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$ $Ag(k) \rightarrow Ag^+(aq) + 1e^-$ $Zn(k) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Užduotys

1. Pagal 20 lentelės duomenis, elektrolizuojant natrio sulfato tirpalą, prie aukso anodo oksiduojasi vanduo, susidaro deguonies dujos, o tirpalas rūgštėja. Pasiūlykite, kaip bandymais galima būtų įrodyti, kad išsiskiriančios dujos yra deguonis, o tirpalas tikrai tampa rūgštesnis.
2. Parašykite puslygtes, rodančias, kas vyks prie anodo, elektrolizuojant šių medžiagų tirpalus:
   a) NaI (anodas — iš platinos);
   b) LiBr (anodas — inertinis);
   c) K_2SO_4 (anodas — iš aukso);
   d) $AgNO_3$ (anodas — iš sidabro).

Oksidacijos ir redukcijos puslygčių sumavimas

1 p a v y z d y s. Parašykite, kokie procesai vyksta elektrolizuojant vario chlorido $CuCl_2$ tirpalą, jeigu elektrodai yra iš grafito. Aprašykite reiškinius, kurie vyksta prie elektrodų.

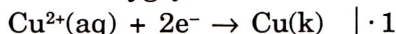
Sprendimas. Varis metalų įtampų eilėje yra už vandenilio. Tai reiškia, kad prie katodo redukuosis tik vario jonai ir susidarys laisvasis metalas.


$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$

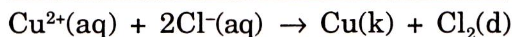
Stebėdami elektrolizės procesą, pamatysime, kad grafito elektrodas pasidengia vario sluoksniu.
Sudarydami oksidacijos proceso, vykstančio prie anodo puslygtę, turime atsižvelgti, kad anodas yra iš grafito. Tai inertinis elektrodas. Prie inertinio elektrodo Cl^- jonai oksiduojasi, išsiskiria chloro dujos.

$2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(d) + 2e^-$

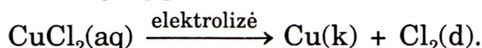
Prie anodo skirsis būdingo kvapo nuodingos dujos — chloras.
Sudėję oksidacijos ir redukcijos puslygtes, gausime bendrąją elektrolizės lygtį.


$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k) \quad | \cdot 1$


$2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(d) + 2e^- \quad | \cdot 1$

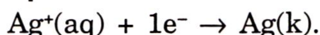

$Cu^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow Cu(k) + Cl_2(d)$

Bendroji lygtis:

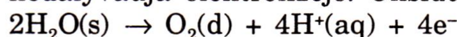

$CuCl_2(aq) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} Cu(k) + Cl_2(d).$

2 p a v y z d y s. Kokie procesai vyks elektrolizuojant sidabro nitrato tirpalą, jeigu elektrodai yra iš aukso?

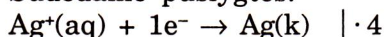
Sprendimas. Prie katodo vyks tokia reakcija:

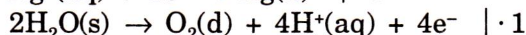

$Ag^+(aq) + 1e^- \rightarrow Ag(k).$

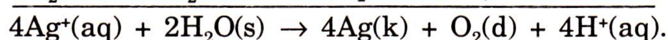
Anodas yra iš aukso, t. y. inertinis. Deguoninės rūgšties anijonai nedalyvauja elektrolizėje. Oksiduojasi vandens molekulės.


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^-$

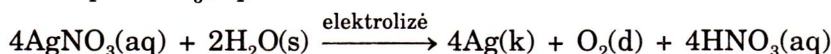
Sudedame puslygtes:


$Ag^+(aq) + 1e^- \rightarrow Ag(k) \quad | \cdot 4$


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad | \cdot 1$

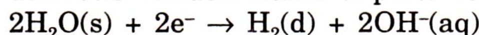

$4Ag^+(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow 4Ag(k) + O_2(d) + 4H^+(aq).$

Iš joninės lygties sudarome bendrąją lygtį, prie abiejų pusių pridėdami po $4NO_3^-(aq)$.

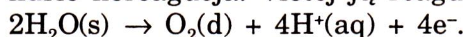

$$4AgNO_3(aq) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} 4Ag(k) + O_2(d) + 4HNO_3(aq)$$

3 p a v y z d y s. Kokie procesai vyksta elektrolizuojant natrio sulfato tirpalą, jei elektrodai yra iš grafito?

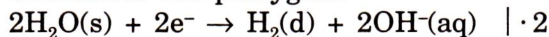
Sprendimas. Prie katodo tirpale yra Na^+ katijonai, kurie negali redukuotis vandeniniame tirpale. Todėl reaguos vandens molekulės.

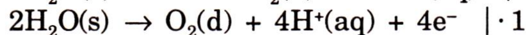

$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq)$

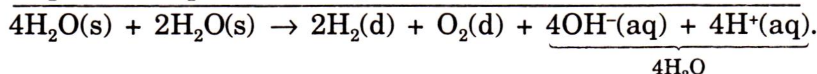
Anodas pagamintas iš grafito, t. y. inertinis. Tirpale yra SO_4^{2-}-jonai, kurie nereaguoja. Vietoj jų reaguos vandens molekulės:


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^-.$

Sudedame abi puslygtes:


$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq) \quad | \cdot 2$


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad | \cdot 1$


$$4H_2O(s) + 2H_2O(s) \rightarrow 2H_2(d) + O_2(d) + \underbrace{4OH^-(aq) + 4H^+(aq)}_{4H_2O}.$$

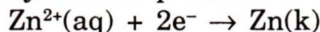
Sutraukę panašius narius, gauname galutinę elektrolizės lygtį:

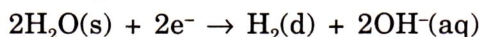

$2H_2O(s) \rightarrow 2H_2(d) + O_2(d),$

t. y. vyksta vandens elektrolizė. Natrio sulfatas reikalingas tik tam, kad tirpalas būtų laidus elektros srovei (gryno vandens elektrolizuoti neįmanoma, nes jis nepraleidžia elektros srovės).

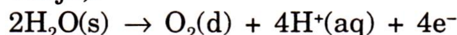
4 p a v y z d y s. Parašykite, kokie procesai vyksta elektrolizuojant cinko sulfato tirpalą, jei elektrodai yra iš platinos.

Sprendimas. Pagal cinko vietą metalų įtampų eilėje prie katodo vyksta du procesai.


$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(k)$


$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq)$

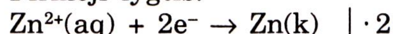
Prie inertinio anodo oksiduojasi vanduo (SO_4^{2-} elektrolizėje nedalyvauja).


$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^-$

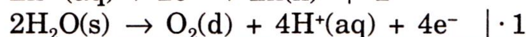
Prie katodo vyksta dvi konkuruojančios reakcijos, kurių negalima užrašyti viena bendrąja lygtimi. Kiek susidaro vandenilio dujų

ir kiek cinko, priklauso nuo elektrolizės sąlygų (tirpalų sudėties, temperatūros, elektros srovės stiprumo). Todėl sudarysime *dvi* bendrąsias lygtis (sudėsime vieną katodinę puslygtę su anodine puslygte, paskui — kitą katodinę puslygtę su ta pačia anodine puslygte).

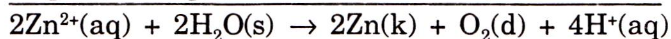
Pirmoji lygtis:



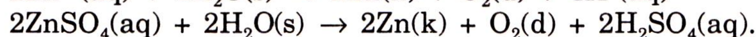
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(k) \quad | \cdot 2$



$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad | \cdot 1$

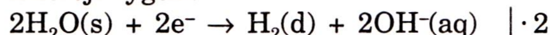


$2Zn^{2+}(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow 2Zn(k) + O_2(d) + 4H^+(aq)$

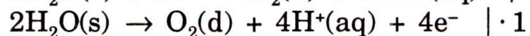


$2ZnSO_4(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow 2Zn(k) + O_2(d) + 2H_2SO_4(aq).$

Antroji lygtis:



$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(d) + 2OH^-(aq) \quad | \cdot 2$



$2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad | \cdot 1$

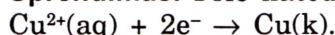


$2H_2O(s) \rightarrow 2H_2(d) + O_2(d).$

Matome, kad vienu metu elektrolizuojamas cinko sulfatas ir vanduo. Todėl cinko išeiga yra mažesnė už 100%.

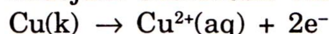
5 p a v y z d y s. Kokie procesai vyksta elektrolizuojant vario sulfato tirpalą, jei elektrodai yra iš vario?

Sprendimas. Prie katodo vyksta tokia reakcija:



$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k).$

Anodas yra iš vario. Pagal 20 lentelę tai — tirpus anodas. Elektrolizuojant oksiduosis varis, t. y. anodas tirps.

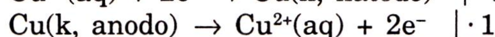


$Cu(k) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

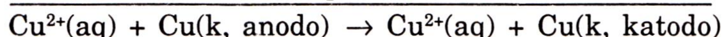
Sudėkime abi puslygtes:



$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k, katodo) \quad | \cdot 1$



$Cu(k, anodo) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- \quad | \cdot 1$



$Cu^{2+}(aq) + Cu(k, anodo) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(k, katodo)$



$Cu(k, anodo) \rightarrow Cu(k, katodo).$

Gauta lygtis rodo, kad šiuo atveju elektrolizuojamo tirpalo sudėtis nekinta. Kiek vario nutirpsta nuo anodo, tiek jo nusėda ant katodo. Tirpus anodas labai plačiai taikomas praktikoje. Tai patogiausias būdas dengti vienus metalus kitais. Dangos kokybė priklauso nuo tirpalo sudėties. Paruošus tinkamos sudėties tirpalą ir naudojant tirpų anodą, galima labai ilgai neatnaujinti tirpalo. Pakanka pakeisti sureagavusį anodą nauju. Panašiu būdu sidabru dengiami papuošalai, radiotechnikos prietaisų detalės ir t. t. Tinkamomis elektrolizės sąlygomis galima pasiekti, kad susiformuotų veidrodinės arba matinės dangos. Vienas didžiausių pramoninių elektrolizės procesų trūkumas yra tas, kad geros kokybės metalų dangos dažniausiai gaminamos iš labai nuodingų, pavyzdžiui, cianidinių tirpalų. Nemažai chemikų pasaulyje ir Lietuvoje ieško nekenksmingų elektrolizės receptūrų.

Užduotys

1. Parašykite prie elektrodų vykstančių procesų lygtis ir bendrąsias elektrolizės lygtis su nurodytais tirpalais. Anodai visais atvejais inertiniai.
   a) $HCl(aq)$; b) $Hg(NO_3)_2(aq)$; c) $K_2SO_4(aq)$; d) $KOH(aq)$; e) $K_2CO_3(aq)$.
2. Elektrolizuojant $CuCl_2$ tirpalą (anodas — iš aukso), prie katodo išsiskyrė 1,6 g vario. Apskaičiuokite prie anodo išsiskyrusių dujų tūrį (n. s.).

9*. Akumuliatoriai

Sausieji elementai gali veikti tik tol, kol sureaguoja juose esančios medžiagos. Susidarę produktai daugiau naudoti nebetinkami. Gyvenime esame susidūrę su kitokio tipo elektros srovės šaltiniais — akumuliatoriais, kuriuos galima regeneruoti, t. y. padaryti tinkamus pakartotinai naudoti. Kiekviename automobilyje yra akumuliatorius su švino elektrodais (švino akumuliatorius). Kai kuriems mikroelektronikos prietaisams naudojami mažyčiai akumuliatoriai, iš išorės nesiskiriantys nuo vienkartinių elementų. Akumuliatorius — tai įrenginys, kuriame pritaikyti ir elektrolizės, ir galvaninių elementų dėsningumai.

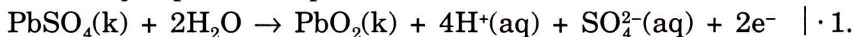
Pavyzdžiui, panagrinėkime, kokie procesai vyksta švino akumuliatoriuje. Vartoti neparuošto akumuliatoriaus švino elektrodai yra padengti švino sulfato $PbSO_4(k)$ sluoksniu ir panardinti į praskiestą sieros rūgšties tirpalą. Prijungus elektros energijos šaltinį, akumuliatoriuje vyksta elektrolizės procesas. Elektros energija panaudojama cheminėms reakcijoms. Vyksta energijos kaupimo (akumuliavimo) etapas, vadinamas akumuliatoriaus įkrovimu.

Redukcijos procesas (prie katodo):



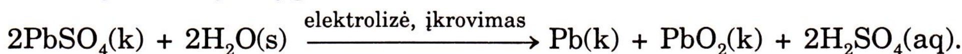
$$PbSO_4(k) + 2e^- \rightarrow Pb(k) + SO_4^{2-}(aq) \quad | \cdot 1.$$

Oksidacijos procesas (prie anodo):



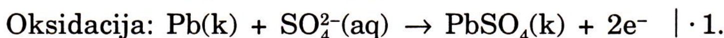
$$PbSO_4(k) + 2H_2O \rightarrow PbO_2(k) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \quad | \cdot 1.$$

Bendroji reakcijos lygtis:

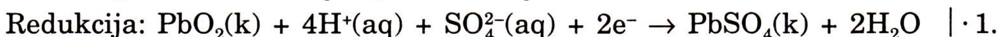


$$2PbSO_4(k) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė, įkrovimas}} Pb(k) + PbO_2(k) + 2H_2SO_4(aq).$$

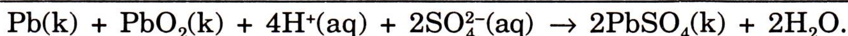
Įkrautas akumuliatorius yra galvaninis elementas. Prijungus prie jo elektros energijos vartotoją, vyksta priešingos (iškrovimo) reakcijos.



Oksidacija: $Pb(k) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(k) + 2e^- \quad | \cdot 1.$

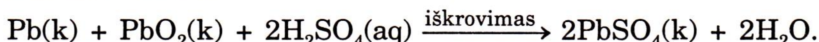


Redukcija: $PbO_2(k) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(k) + 2H_2O \quad | \cdot 1.$



$$Pb(k) + PbO_2(k) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(k) + 2H_2O.$$

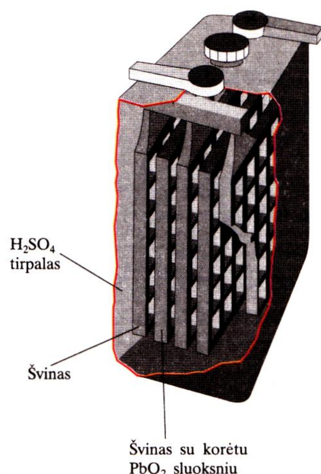
Bendroji lygtis:



$$Pb(k) + PbO_2(k) + 2H_2SO_4(aq) \xrightarrow{\text{iškrovimas}} 2PbSO_4(k) + 2H_2O.$$

Įtampa tarp švino akumuliatoriaus elektrodų yra apie 2 V. Praktikoje dažniausiai reikalingi didesnio potencialų skirtumo elektros srovės šalti-

niai. Tam tikslui kelios akumuliatoriaus sekcijos nuosekliai[1] sujungiamos į akumuliatorių bateriją. Automobilio akumuliatorių bateriją sudaro 6 sekcijos, tad pasiekiama 12 V įtampa. Vienos sekcijos sandara parodyta 37 paveiksle.



37 pav. Akumuliatorius

Automobiliams ir kitoms transporto priemonėms akumuliatorių energija naudojama tik variklio užvedimo momentu. Įsijungus varikliui, pradeda veikti elektros srovės generatorius, kuris ne tik tiekia automobiliui elektros srovę, bet ir paruošia (įkrauna) akumuliatorių.

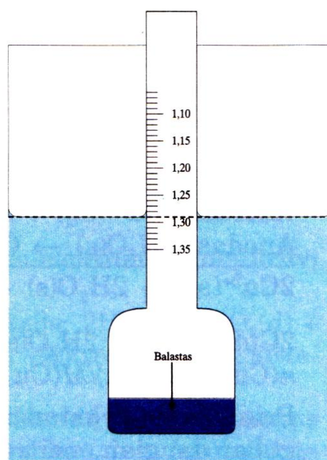
Atkreipkite dėmesį, kad įkraunant akumuliatorių sieros rūgšties koncentracija tirpale didėja, o iškraunant — mažėja. Todėl sieros rūgšties koncentracija akumuliatoriaus tirpale (kuris buitinėje kalboje vadinamas elektrolitu) rodo, kiek įkrautas akumuliatorius. Tinkamai įkrauto akumuliatoriaus tirpale sieros rūgšties masės dalis yra 36%. Sieros rūgšties masės dalį tirpale labai lengva įvertinti matuojant tirpalo tankį. 21 lentelėje parodyta tirpalo tankio priklausomybė nuo sieros rūgšties masės dalies.

21 lentelė

Sieros rūgšties tirpalo tankio priklausomybė nuo sieros rūgšties masės dalies

w, %	ρ, g/cm³	w, %	ρ, g/cm³	w, %	ρ, g/cm³
20	1,143	26	1,190	32	1,238
22	1,158	28	1,205	34	1,255
24	1,174	30	1,224	36	1,273

Tirpalo tankis matuojamas panardinus į jį specialią plūdę, vadinamą tankiamačiu (densimetru). Kuo mažesnis tirpalo tankis, tuo plūdė giliau nugrimzta į tirpalą. Ant plūdės yra sužymėtos padalos ir užrašytas tankis (38 pav.).



38 pav. Tankiamatis tirpale

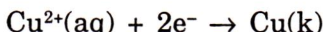
Užduotys

1. Ar akumuliatorius yra pakankamai įkrautas, jeigu jame esančio sieros rūgšties tirpalo tankis — 1,15 g/cm³?
2. Sieros rūgšties tirpalo tankis prieš įkraunant buvo 1,143 g/cm³, o įkrovus — 1,273 g/cm³. Naudodamiesi 21 lentele ir švino akumuliatoriaus įkrovimo bendrąja lygtimi, apskaičiuokite, kiek gramų sieros rūgšties pasigamino įkrovimo metu. Laikykite, kad bendra akumuliatorių baterijoje esančio tirpalo masė prieš įkraunant yra 3000 g.

[1] Vieno elemento katodas jungiamas su kito elemento anodu.

10*. Kiekybiniai skaičiavimai

Elektrolizuojant vario junginių tirpalus, prie katodo redukuojasi vario jonai.



$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$$

Puslygtė rodo, kad vienam Cu^{2+} jonui redukuoti reikia dviejų elektronų. Vadinasi, 1 moliui Cu^{2+} jonų redukuoti reikia 2 molių elektronų. Iš fizikos kurso žinote, kad vieno elektrono krūvio modulis yra $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C. 1 molį sudaro $6{,}022 \cdot 10^{23}$ elektronų, tad bendras jų krūvis yra toks:

vieno molio elektronų bendras krūvis $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ C \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ 1/mol \approx$
≈ 96500 C/mol.

Gautas skaičius yra vadinamas **Faradėjaus[1] skaičiumi** ir žymimas raide *F*.

$$F = 96500\ C/mol$$

Jis rodo 1 molio elektronų krūvį.

Grįžkime prie vario druskų elektrolizės. 1 moliui Cu^{2+} redukuoti reikia 2 molių elektronų, kurių krūvis Q yra lygus:

$$Q = n \cdot F = 2\ mol \cdot 96500\ C/mol = 1{,}93 \cdot 10^5\ C.$$

Formulė $Q = n \cdot F$ gali būti taikoma, siejant elektrolizės metu susidariusių medžiagų kiekius su pratekėjusiu elektros krūviu. Naudinga žinoti dar vieną priklausomybę. Jeigu elektrolizei reikalingos elektros srovės stiprumas yra I amperų, o elektrolizuojama t sekundžių, tai pratekėjęs krūvis Q apskaičiuojamas pagal formulę:

$$Q = I \cdot t.$$

1 p a v y z d y s. Vario sulfato tirpalas elektrolizuojamas 0,10 A srove, naudojant inertinį anodą. Sudarykite bendrąją elektrolizės lygtį ir apskaičiuokite, kiek laiko reikia elektrolizuoti, kad išsiskirtų 0,80 g vario.

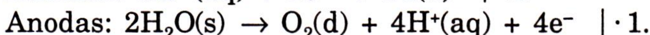
Sprendimo planas.

$$m(Cu) \xrightarrow{n = m/M} n(Cu) \rightarrow n(\text{elektronų}) \xrightarrow{Q = n \cdot F} Q \xrightarrow{t = Q/I} t$$

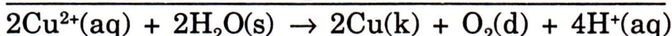
Sprendimas.



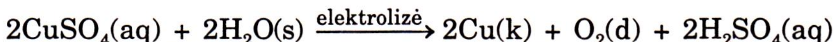
Katodas: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k) \quad | \cdot 2.$



Anodas: $2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad | \cdot 1.$



$2Cu^{2+}(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow 2Cu(k) + O_2(d) + 4H^+(aq)$



$2CuSO_4(aq) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} 2Cu(k) + O_2(d) + 2H_2SO_4(aq)$

$n(Cu) = m(Cu)/M(Cu) = 0{,}80\ g/64\ g/mol = 0{,}0125$ mol

Prie katodo vykstančio proceso lygtis rodo, kad elektronų reikia dvigubai daugiau, nei redukuojama Cu^{2+}, t. y.:

[1] Maiklis Faradėjus (*Faraday*) ištyrė kiekybinius sąryšius tarp pratekėjusio elektros krūvio ir susidariusių elektrolizės produktų kiekių. Uždavinių pavyzdžiai, kuriuos nagrinėsime šiame paragrafe, sprendžiami remiantis Faradėjaus aptiktais dėsningumais.

n(elektronų) = $2 \cdot n$(Cu) = $2 \cdot 0{,}0125$ mol = 0,025 mol;

$Q = n \cdot F$ = 0,025 mol · 96500 C/mol = 2412 C;

$Q = I \cdot t$; $t = Q/I$ = 2412 C/0,10 A = 24125 s = 6,7 h.

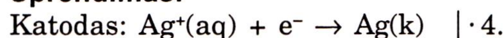
Atsakymas: reikia elektrolizuoti 6,7 valandas.

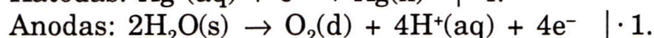
2 p a v y z d y s. Per sidabro nitrato tirpalą 10,5 h buvo leidžiama 0,15 A elektros srovė. Kiek sidabro išsiskyrė katodo paviršiuje? Anodas — inertinis.

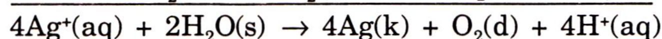
Sprendimo planas.

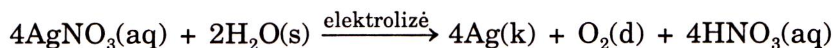
$$t \text{ ir } I \xrightarrow{Q = I \cdot t} Q \xrightarrow{n = Q/F} n(\text{elektronų}) \rightarrow n(\text{Ag}) \xrightarrow{m = n \cdot M} m(\text{Ag})$$

Sprendimas.


Katodas: $Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(k)$ | · 4.


Anodas: $2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-}$ | · 1.


$4Ag^{+}(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow 4Ag(k) + O_2(d) + 4H^{+}(aq)$


$$4AgNO_3(aq) + 2H_2O(s) \xrightarrow{\text{elektrolizė}} 4Ag(k) + O_2(d) + 4HNO_3(aq)$$

t = 10,5 h = 37800 s

$Q = I \cdot t$ = 0,15 A · 37800 s = 5670 C

$Q = n \cdot F$; n(elektronų) = Q/F = 5670 C/96500 C/mol = $5{,}88 \cdot 10^{-2}$ mol

Prie katodo vykstančio proceso lygtis rodo, kad 1 moliui Ag^{+} redukuoti reikia 1 molio elektronų, t. y. sidabro ir elektronų kiekiai moliais sutampa.

n(Ag) = $5{,}88 \cdot 10^{-2}$ mol

$m = n \cdot M$ = $5{,}88 \cdot 10^{-2}$ mol · 108 g/mol = 6,35 g Ag

Atsakymas: išsiskirs 6,35 g sidabro.

Užduotys

1. Koks krūvis pereina elektrolizuojamu tirpalu, jeigu elektrine grandine prateka vienas molis elektronų?
2. Per elektrolizuojamą sistemą pratekėjo 0,125 molio elektronų. Kokį krūvį (kulonais) tai atitinka?
3. Oksiduojant vandenį, prie anodo vyksta tokia reakcija: $2H_2O(s) \rightarrow O_2(d) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-}$. Kiek molių elektronų prateka per elektrolizuojamą sistemą, jeigu išsiskiria 0,025 molio $O_2(d)$?
4. Kiek gramų vario išsiskirs, jeigu 0,25 A srove 10 valandų elektrolizuosime vario chlorido tirpalą? Kiek tuo pat metu išsiskirs chloro dujų (nurodykite chloro tūrį n. s.)? Anodas — inertinis.
5. Elektrolizuojamas $Hg(NO_3)_2$ tirpalas. Anodas — iš grafito. Parašykite vykstančių procesų lygtis ir bendrąją lygtį. Kiek molių gyvsidabrio išsiskirs prie katodo, pratekėjus per sistemą 1450 C krūviui?

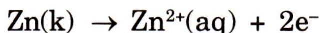
11. Metalų korozija

Šiuolaikinio žmogaus gyvenimas neįsivaizduojamas be metalų. Metalinės transporto priemonės važinėja žeme, skraido ore, plaukioja vandenyje. Be metalo neįmanoma pastatyti nė vieno namo ar gamyklos. Iš jo gaminami darbo įrankiai ir papuošalai. Deja, daugelis naudojamų metalų yra chemiškai gana aktyvūs. Oro deguonis, drėgmė, įvairiausi oro teršalai (pavyzdžiui, SO_2, NO_2) palengva reaguoja su metalo dirbiniais, ardo juos, keičia jų išvaizdą, mažina tvirtumą. Metalų ir aplinkos reakcijos, palengva naikinančios metalinius gaminius, vadinamos bendru metalų **korozijos** vardu (lot. *corrodo* — sugraužti).

Vienas svarbiausių konstrukcinių metalų yra geležis. Dėl korozijos geležis pasidengia rūdimis, kurių sudėtį apytiksliai atspindi formulė $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Rūdys lengvai atšoka nuo koroduojančio metalo, koroziją sukeliančios medžiagos lengvai prasiskverbia pro birų rūdžių sluoksnį ir ardo vis naujus metalo sluoksnius. Vienas iš būdų sustabdyti koroziją — metalą apsaugoti nuo oro ir drėgmės. Dėl to metaliniai gaminiai dažomi. Kai kada korozija susilpninama inhibitoriais (korozijos reakcijas lėtinančiomis medžiagomis).

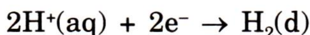
Metalų korozija — tai oksidacijos-redukcijos procesas. Nagrinėdami galvaninius elementus, sužinojome, kad oksidacijos ir redukcijos procesai gali vykti skirtingose vietose, tarp kurių yra elektrinis kontaktas.

Atlikite tokį bandymą. Į mėgintuvėlį su 0,1 mol/l koncentracijos druskos rūgštimi įmeskite gabaliuką cinko. Paimkite vario strypelį (pavyzdžiui, storesnės vario vielos gabaliuką) ir įremkite jį į cinko gabaliuką (39 pav.). Pastebėsite, kad ant vario strypelio formuojasi dujų burbuliukai (H_2). Patraukus varį nuo cinko, burbuliukai ant vario nebesusidaro. Žinome, kad varis negali išstumti vandenilio iš rūgšties tirpalo. Šiuos reiškinius galima paaiškinti tuo, kad varis ir cinkas sudaro galvaninį elementą. Aktyvesnysis metalas (cinkas) yra šio elemento anodas, cinkas oksiduojasi.

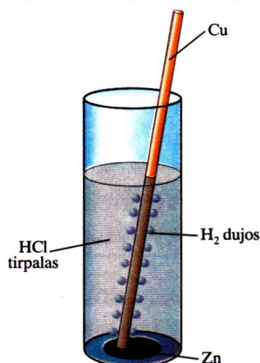


$$Zn(k) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

Laisvieji elektronai pereina į vario strypą, kuris atlieka katodo funkcijas. Jo paviršiuje elektronais redukuojami H^+ jonai.

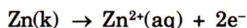


$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(d)$$

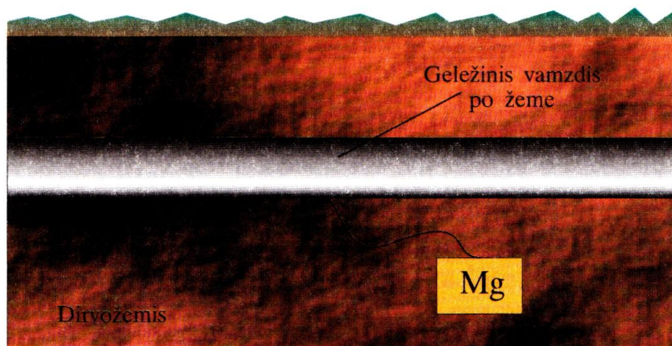


39 pav. Druskos rūgšties tirpale panardinti du metalai: varis ir cinkas

Jeigu tarp šių metalų yra kontaktas, susidaro galvaninis elementas. Varis yra katodas. Jo paviršiuje vyksta H^+ jonų redukcija iki H_2 dujų: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(d)$. Cinkas yra anodas, jis tirpsta (koroduoja).



$$Zn(k) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$



40 pav. Geležinę konstrukciją nuo korozijos saugo į žemę įkastas aktyvesnio metalo (magnio) luitas. Sureagavus magniui, įkasamas naujas apsauginis luitas.

Atitraukus varį nuo cinko, elektronai nebegali pereiti į vario strypą. Vandenilis vario paviršiuje nebesiskiria.

Susidarant metaliniuose gaminiuose galvaniniams elementams, gali sustiprėti arba susilpnėti korozija. Pavyzdžiui, stogų dengimui, lietvamzdžių, vandentiekio vamzdžių gamybai naudojama cinkuota geležis. Tarp geležies ir cinko susidaro galvaninis elementas, kuriame geležis (mažiau aktyvus metalas) yra katodas, o cinkas — anodas. Tokiame galvaniniame elemente turi koroduoti cinkas. Bet cinko korozijos produktai sudaro kompaktišką, nuo metalo neatsiskiriantį sluoksnį, per kurį oro deguonis ar kiti oksidatoriai negali prasiskverbti iki metalo. Taip korozija sustabdoma, nekoroduoja nei geležis, nei cinkas.

Kita vertus, varinė danga galėtų apsaugoti geležį tik tol, kol ji būtų nepažeista. Pažeidus varinę dangą, prasidėtų greita geležies korozija, nes geležis, kaip aktyvesnis metalas, būtų anodu.

Kartais geležinės konstrukcijos saugomos nuo korozijos prijungiant aktyvesnį metalą (pavyzdžiui, magnį). Kol nesureaguoja apsauginis metalas, geležinė konstrukcija nekoroduoja (40 pav.).

Užduotys

1. Skaitydami vadovėlio tekstą, sudarykite visų minėtų apsaugos nuo metalų korozijos būdų sąrašą.
2. Kokią įtaką korozijai turėtų geležies dengimas:
   a) alavo sluoksniu;
   b) chromo sluoksniu?
   Atsakydami vadovaukitės metalų įtampų eile.

1. Cheminės reakcijos greitis

Jūs ne kartą esate pastebėję, kaip koks nors dydis kinta bėgant laikui. Toks kitimas nusakomas greičio sąvoka. Pavyzdžiui, automobilis nuvažiuoja 90 km per valandą (rašome 90 km/h), gamykla pagamina 1000 tonų trąšų per parą (1000 t/para), vaikas suvalgo 3 saldainius per minutę (3 sald/min). Visiškai tokia pat yra cheminės reakcijos greičio sąvoka, nusakanti, kaip greitai yra naudojami reagentai ir gaminami produktai. Iš patirties žinome, kad reakcijų greičiai gali būti labai skirtingi. Pavyzdžiui, veikiama drėgmės ir deguonies geležis lėtai rūdija. Natris su vandeniu reaguoja labai greitai.

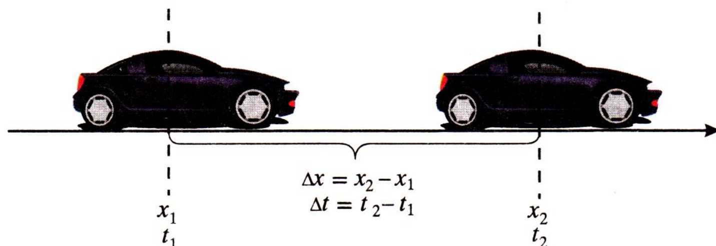
Chemijos šaka, tirianti cheminių reakcijų greičius, vadinama **chemine kinetika**.

Galima išskirti keturis svarbiausius veiksnius, turinčius įtakos reakcijų greičiui (kokia jų įtaka, nagrinėsime vėliau):

1) reaguojančių medžiagų prigimtis;
2) reagentų koncentracija;
3) temperatūra;
4) katalizatoriai.

Prieš pradėdami gilintis į cheminę kinetiką, tiksliau apibrėžkime pačią reakcijos greičio sąvoką. Mechaninio greičio sąvoką jūs žinote iš fizikos kurso. Vykstant mechaniniam judėjimui, kinta kūno (pavyzdžiui, automobilio) koordinatės. *Vidutinį* kūno greitį galime apskaičiuoti pagal formulę (41 pav.):

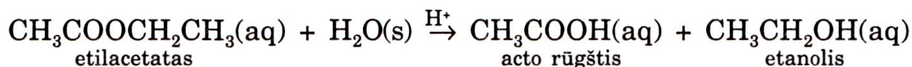
$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}.$$



41 pav. Automobilio vidutinio greičio matavimas

Tarkime, kad gali kisti tik viena automobilio koordinatė x (automobilis važiuoja tiesiu keliu viena kryptimi). Per laiko tarpą $\Delta t = t_2 - t_1$ automobilis nuvažiuoja kelią $\Delta x = x_2 - x_1$. Vidutinis automobilio greitis stebėtu laiko tarpu yra $v = \Delta x/\Delta t$.

Panagrinėkime esterio (organinio junginio, susidarančio reaguojant rūgščiai su alkoholiu) hidrolizės reakciją.



$$\underset{\text{etilacetatas}}{CH_3COOCH_2CH_3(aq)} + H_2O(s) \xrightarrow{H^+} \underset{\text{acto rūgštis}}{CH_3COOH(aq)} + \underset{\text{etanolis}}{CH_3CH_2OH(aq)}$$

Jeigu galėtume stebėti, kaip kinta etilacetato (vieno iš reagentų) ir acto rūgšties (vieno iš produktų) koncentracijos, pamatytume, kad pirmosios medžiagos koncentracija mažėja, o antrosios didėja. Tai pavaizduota 42 paveiksle. Mūsų nagrinėjama reakcija yra lėta, todėl acto rūgšties koncentraciją galima išmatuoti analizuojant iš reaguojančio mišinio paimtus nedidelius bandinius. Acto rūgšties koncentracija įvertinama pagal jai neutralizuoti sunaudoto hidroksido (pavyzdžiui, NaOH) kiekį.

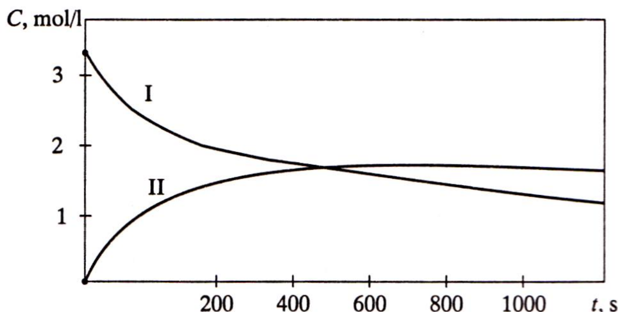
Cheminės reakcijos greičiu vadinamas dydis, nusakantis reagentų arba produktų koncentracijos kitimą laikui bėgant. Jis rodo, kiek pakinta kurio nors reagento arba produkto koncentracija per vienetinį laiko tarpą

$$v = +/- \frac{\Delta C}{\Delta t};$$

čia $\Delta t = t_2 - t_1$ (laiko tarpas tarp dviejų koncentracijos matavimų);
$\Delta C = C_2 - C_1$ (kurios nors cheminės medžiagos koncentracijų pokytis).

Taip apibrėžiamas vidutinis reakcijos greitis. Kuo laiko tarpas Δt mažesnis, tuo labiau priartėjame prie momentinio greičio. Atkreipkite dėmesį, kad formulė yra visiškai analogiška mechaninio greičio formulei, tik vietoj koordinatės (kelio) pokyčio yra koncentracijos pokytis.

Cheminės reakcijos greitį galima apskaičiuoti tiek pagal reagentų, tiek pagal produktų koncentracijų pokytį. Dėl to cheminės reakcijos greičio formulėje yra ženklai „+/–“. Cheminės reakcijos greitis visada yra teigiamas dydis, nors koncentracijų pokyčiai ΔC gali būti tiek teigiami, tiek ir neigiami. Reagentų koncentracijų pokyčiai yra neigiami (koncentracija mažėja, $\Delta C < 0$, todėl formulėje paliekamas „–“ ženklas). Produktų koncentracijų pokyčiai yra teigiami (koncentracija didėja, $\Delta C > 0$, formulėje paliekamas „+“ ženklas). Kitaip tariant, ženklai parenkami taip, kad greitis visada būtų teigiamas dydis.



42 pav. Etilacetato (reagento) ir acto rūgšties (produkto) koncentracijų kitimas

Vykstant reakcijai, reagentų koncentracija mažėja (I) (koncentracijų pokytis ΔC — neigiamas dydis), o produktų — didėja (II) (ΔC — teigiamas dydis). Galime pastebėti, kad iš pradžių koncentracijos kinta greičiausiai, t. y. reakcijos greitis yra didžiausias. Pamažu reakcija lėtėja.

Koncentracija matuojama mol/l, o laikas — sekundėmis (arba minutėmis, valandomis), todėl reakcijos greičio matavimo vienetai yra šie:

$$\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}};\ \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{min}};\ \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{h}}.$$

Panagrinėkime uždavinį, aiškinantį reakcijos greičio sąvoką.

P a v y z d y s. Tik prasidėjus cheminei reakcijai $H_2(d) + I_2(d) \rightarrow 2HI(d)$, reagentų koncentracijos buvo: $C(H_2) = 0{,}150$ mol/l; $C(I_2) = 0{,}250$ mol/l. Po 30 s vandenilio koncentracija buvo sumažėjusi iki 0,125 mol/l. Apskaičiuokite: a) visų kitų medžiagų koncentracijas matavimo momentu; b) vidutinį reakcijos greitį.

Sprendimas.

1. Tokį uždavinį bene patogiausia spręsti sudarant lentelę. Kad būtų aiškiau, pateiksime nuoseklią lentelės pildymo tvarką, kiekvienam etapui brėždami naują lentelę. Jūs, spręsdami analogiškus uždavinius, galite braižyti tik vieną lentelę ir viską surašyti joje.

a) Lentelėje surašome duomenis.

Reakcijos lygtis / Duomenys	$H_2(d)$ +	$I_2(d)$ →	$2HI(d)$
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,150	0,250	0
Sureagavo, mol/l			
Pasigamino, mol/l			
Galutinė koncentracija, mol/l	0,125		

b) Daugiausia informacijos yra apie vandenilį. Žinome, kad jo buvo 0,150 mol/l, o liko 0,125 mol/l. Vadinasi, koncentracija pakito $\Delta C = 0{,}125 - 0{,}150 = -\,0{,}025$ mol/l. Minuso ženklas rodo, kad vandenilio koncentracija sumažėjo. Įrašome šį pokytį į lentelę.

Reakcijos lygtis / Duomenys	$H_2(d)$ +	$I_2(d)$ →	$2HI(d)$
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,150	0,250	0
Sureagavo, mol/l	**– 0,025**		
Pasigamino, mol/l			
Galutinė koncentracija, mol/l	0,125		

(Sprendimo rezultatai paryškinti.)

c) Taikydami reakcijos lygties koeficientus ir jau žinomą vienos medžiagos koncentracijos pokytį, galime apskaičiuoti visų kitų medžia-

gų koncentracijų pokyčius. Reakcijos lygtis rodo, kad sureagavus 1 moliui H_2 kartu sureaguoja 1 molis I_2, vadinasi, $\Delta C(I_2) = -0{,}025$ mol/l. Sureagavus 1 moliui H_2, susidaro 2 moliai HI, vadinasi, $\Delta C(HI) = 2 \cdot (+0{,}025) = +0{,}050$ mol/l. Surašome šiuos duomenis į lentelę.

Reakcijos lygtis / Duomenys	$H_2(d)$ +	$I_2(d)$ →	$2HI(d)$
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,150	0,250	0
Sureagavo, mol/l	**- 0,025**	**- 0,025**	
Pasigamino, mol/l			**+ 0,050**
Galutinė koncentracija, mol/l	0,125		

Atkreipkite dėmesį, kad ženklas „–“ reiškia, jog medžiaga sunaudojama, o „+“ — jog susidaro.
d) Dabar labai lengva užpildyti likusius tuščius lentelės langelius. I_2 buvo 0,250 mol/l, sureagavo 0,025 mol/l, liko 0,225 mol/l. HI pradiniu momentu dar nebuvo, vykstant reakcijai susidarė 0,050 mol/l, vadinasi, tiek jo ir yra.

Reakcijos lygtis / Duomenys	$H_2(d)$ +	$I_2(d)$ →	$2HI(d)$
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,150	0,250	0
Sureagavo, mol/l	**- 0,025**	**- 0,025**	
Pasigamino, mol/l			**+ 0,050**
Galutinės koncentracijos, mol/l	0,125	**0,225**	**0,050**

2. Vidutinis reakcijos greitis apskaičiuojamas pritaikius anksčiau aptartą greičio formulę.

$$v = -\frac{\Delta C(H_2)}{\Delta t} = -\frac{-0{,}025\ \text{mol/l}}{30\ \text{s}} = 8{,}33 \cdot 10^{-4}\ \text{mol/(l} \cdot \text{s)}$$

Reakcijos lygtis $H_2(d) + I_2(d) \rightarrow 2HI(d)$ rodo, kad HI, įvykus reakcijai, susidarė dvigubai daugiau, negu reagavo H_2 arba I_2. Todėl, skaičiuodami reakcijos greitį pagal H_2 ir HI, gausime skirtingas greičio vertes. Dviprasmiškumo galima išvengti taikant truputį sudėtingesnę greičio formulę. Į ją įvedama dalyba iš reakcijos lygties koeficiento. Mūsų nagrinėjamai reakcijai greitis gali būti išreiškiamas taip:

$$v = \frac{-\Delta C(H_2)}{\Delta t} = \frac{-\Delta C(I_2)}{\Delta t} = \frac{+\Delta C(HI)}{2 \cdot \Delta t}.$$

Taip apibrėžtas reakcijos greitis nepriklauso nuo to, kurios medžiagos koncentracijos kitimą stebėsime.

Užduotys

1. Vandenilio jodido dujos skyla: $2HI(d) \rightarrow H_2(d) + I_2(d)$. Pradėjus bandymą, inde buvo tik HI dujos, kurių koncentracija — 5,46 mol/l. Praėjus 250 s, HI koncentracija sumažėjo iki 4,10 mol/l. Apskaičiuokite:
   a) H_2 ir I_2 koncentracijas stebėjimo momentu (t. y. praėjus 250 s nuo bandymo pradžios);
   b) vidutinį reakcijos greitį.
2. 1,000 l tūrio inde 230°C temperatūroje sumaišė 1,000 mol H_2(d) ir 3,000 mol ICl(d) (jodo chlorido). Tarp šių medžiagų vyksta cheminė reakcija:
   $H_2(d) + 2ICl(d) \rightarrow I_2(d) + 2HCl(d)$.
   Specialiu analizatoriumi buvo stebimas H_2 kiekis reaguojančiame mišinyje. Gauti tokie stebėjimo duomenys.

Reakcija / Laikas, s	$H_2(d) + 2ICl(d) \rightarrow I_2(d) + 2HCl(d)$	Vidutinis reakcijos greitis, apskaičiuotas pagal tai, kaip kinta H_2 koncentracija: $-\frac{\Delta C(H_2)}{\Delta t}$
0	1,000 3,000 0 0	
1	0,674	
2	0,526	
3	0,436	
4	0,374	
5	0,328	
6	0,293	
7	0,265	
8	0,242	
9	0,222	

a) Užpildykite lentelę, t. y., naudodamiesi informacija apie vandenilio kiekio kitimą, apskaičiuokite ICl, I_2 ir HCl kiekius. Raskite vidutinį reakcijos greitį kiekvienam stebėjimo intervalui.
b) Pavaizduokite grafiškai, kaip kinta visų keturių medžiagų kiekiai (X ašyje atidėkite laiką, Y ašyje — medžiagų kiekius moliais).
c) Pavaizduokite grafiškai, kaip kinta reakcijos greitis. (X ašyje atidėkite laiką, Y ašyje vidutinį reakcijos greitį).

2*. Reakcijos greičio matavimas

Išmatuoti reakcijos greitį yra labai sudėtinga. Kuo didesnis cheminės reakcijos greitis, tuo sudėtingesnės reikia matavimo aparatūros. Panagrinėkime vieną paprastesnį reakcijos greičio matavimo bandymą.

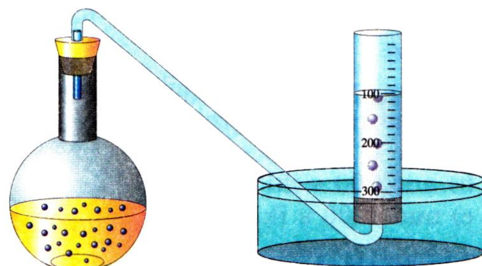
Žaizdoms dezinfekuoti naudojamas vandenilio peroksidas skyla.



$$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O + 1/2O_2(d)$$

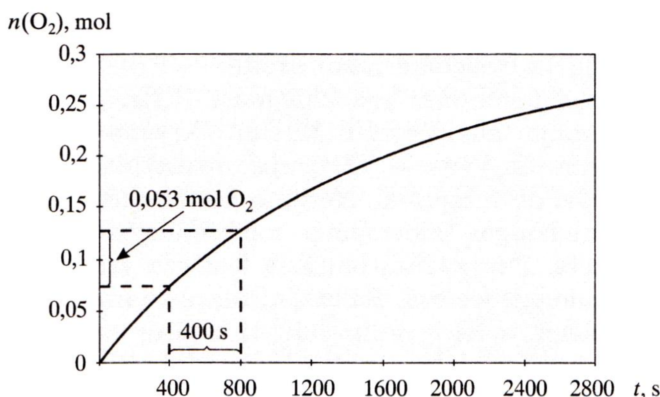
Šios reakcijos greitį galima matuoti dviem būdais.

1) Periodiškai imti nedidelius tirpalo bandinius ir juose matuoti vandenilio peroksido koncentracijas. (Toks metodas tinka tik labai lėtoms reakcijoms, nes analizei reikia laiko. Medžiagos bandinyje nesustoja reagavusios, tad jų koncentracijos kinta.)
2) Surinkti išsiskiriantį deguonį ir išmatuoti jo tūrį (43 pav.).



43 pav. Vandenilio peroksido skilimo reakcijos greičio matavimas
Pagal išsiskyrusių dujų tūrį galima apskaičiuoti jų kiekį moliais (jeigu sąlygos nenormalios, reikia taikyti idealiųjų dujų dėsnius). Žinodami išsiskyrusio deguonies kiekį ir vandenilio peroksido tirpalo tūrį, galime apskaičiuoti, kaip kinta vandenilio peroksido koncentracija tirpale.

P a v y z d y s. Tiriant vandenilio peroksido skilimo reakcijos kinetinius dėsningumus, buvo matuojamas iš 250 ml vandenilio peroksido tirpalo išsiskiriančio deguonies tūris ir perskaičiuojamas į deguonies kiekį moliais. Bandymo rezultatai pavaizduoti grafiku (44 pav.). Apskaičiuokite vidutinį vandenilio peroksido skilimo greitį per laiko tarpą nuo 400 s iki 800 s.



44 pav. Iš 250 ml vandenilio peroksido tirpalo išsiskyrusio deguonies kiekio (moliais) priklausomybė nuo laiko.

Sprendimas.

Grafike nubrėžę punktyrines linijas, matome, kad per mus dominantį laiko tarpą išsiskyrė 0,053 moliai deguonies. Reakcijos lygtis rodo, kad vandenilio peroksido skyla dvigubai daugiau molių, negu išsiskiria deguonies. Vadinasi, mus dominančiu periodu suski-

lo 2 · 0,053 = 0,106 mol H_2O_2. Tirpalo tūris buvo 250 ml = 0,250 l. Vandenilio peroksido koncentracija tirpale sumažėjo:

$\Delta C = \dfrac{-0{,}106\ \text{mol}}{0{,}250\ \text{l}} = -0{,}424$ mol/l (minuso ženklas yra todėl, kad H_2O_2 koncentracija mažėja).

Vidutinis H_2O_2 skilimo greitis $v = -\dfrac{-0{,}424\ \text{mol/l}}{400\ \text{s}} = 1{,}06 \cdot 10^{-3}$ mol/(l · s).

Užduotys

Naudodamiesi 44 paveikslu, apskaičiuokite vandenilio peroksido vidutinį skilimo reakcijos greitį per laiko tarpą:
a) nuo 0 iki 400 s;
b) nuo 800 s iki 1200 s;
c) nuo 1200 s iki 1600 s.

3. Cheminių reakcijų greitį lemiantys veiksniai

Reagentų prigimtis

Sąvoka „reagentų prigimtis“ yra gana plati. Patogiausia šią sąvoką paaiškinti pavyzdžiais. Šarminiai metalai (grupė IA) kambario temperatūroje labai audringai reaguoja su vandeniu. Šarminių žemių metalai (IIA) tomis pačiomis sąlygomis reaguoja daug lėčiau. Kiti metalai su vandeniu arba nereaguoja, arba reaguoja tik aukštoje temperatūroje. Sakydami, kad šarminiai metalai yra chemiškai labai aktyvūs, turime omenyje, kad su daugeliu medžiagų jie reaguoja labai greitai.

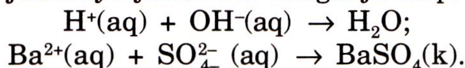
Patys aktyviausi nemetalai yra halogenai (VIIA grupė). Su daugeliu medžiagų jie reaguoja labai greitai. Mažiau aktyvūs yra VIA grupės nemetalai, dar mažiau aktyvūs — VA grupės nemetalai.

Bet tai tik bendri dėsningumai. Netgi to paties cheminio elemento skirtingos vieninės medžiagos (alotropinės modifikacijos) gali reaguoti labai skirtingais greičiais. Pavyzdžiui, baltasis fosforas yra gerokai chemiškai aktyvesnis už raudonąjį fosforą. Baltasis fosforas kambario temperatūroje ore savaime užsidega, todėl jį reikia laikyti užpiltą vandeniu. Raudonasis fosforas tomis pačiomis sąlygomis oksiduojasi labai lėtai, todėl jo nebūtina saugoti nuo oro deguonies. Dėl savo cheminio aktyvumo baltasis fosforas yra labai nuodingas, o raudonasis fosforas yra nekenksmingas.

Jeigu apie kurią nors medžiagą sakome, kad ji yra chemiškai aktyvi, turime omenyje, kad ji:
a) reaguoja su daugeliu medžiagų;
b) reakcijos vyksta greitai.

Lėtesnės yra tos cheminės reakcijos, kurioms vykstant turi būti nutraukiami kovalentiniai ryšiai (pavyzdžiui, mūsų jau nagrinėtoji esterio hidrolizės reakcija). Kita vertus, joninės medžiagos tirpaluose reaguoja

nepaprastai greitai. Pavyzdžiui, beveik akimirksniu įvyksta reakcija, sumaišius azoto rūgšties ir kalio hidroksido tirpalus arba Na_2SO_4 ir $BaCl_2$ tirpalus. Taip yra todėl, kad tirpaluose egzistavo jau „paruošti reaguoti", t. y. laisvai tirpale judantys jonai. Jie reaguoja taip:



$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O;$$

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(k).$$

Sumaišę kietas Na_2SO_4 ir $BaCl_2$ druskas, reakcijos produktų neaptiksime net po kelerių metų, nes kietose joninėse medžiagose jonai turi nuolatines vietas kristalinėje gardelėje ir negali laisvai judėti[1].

Užduotis (a)

Remdamiesi metališkųjų savybių kitimo dėsningumais, pasakykite, kuris iš poroje nurodytų metalų su vandeniu reaguos greičiau:

a) Li ar K;

b) K ar Ca.

Parašykite visų šių metalų reakcijų su vandeniu lygtis.

Reagentų koncentracija

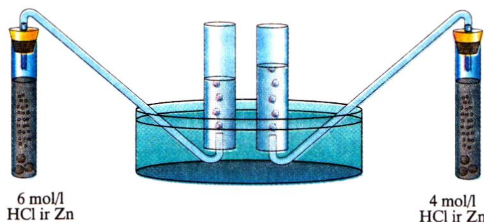
Atlikite bandymą. Į vieną mėgintuvėlį įpilkite 6 mol/l koncentracijos druskos rūgšties, o į kitą — 4 mol/l koncentracijos druskos rūgšties[2]. Į abu mėgintuvėlius įmeskite vienodus cinko gabaliukus.



$$2HCl(aq) + Zn(k) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(d)$$

Abiejuose mėgintuvėliuose vykstančių reakcijų greičius galima palyginti pagal išsiskiriančio vandenilio tūrį. Tam tikslui abu mėgintuvėlius vienu metu užkimškite kamščiais su žarnelėmis, kad galėtų išeiti dujos (45 pav.). Šiomis žarnelėmis vandenilį nukreipkite į du vandens pripiltus mėgintuvėlius, įtvirtintus taip, kaip parodyta paveiksle. Stebėkite, ar vienodu greičiu mėgintuvėliai prisipildo dujomis.

Iš šio bandymo pastebėsite, kad mėgintuvėlyje, kuriame buvo didesnė druskos rūgšties koncentracija, reakcija vyko greičiau (per tą patį laiką išsiskyrė daugiau vandenilio).



45 pav. Cinko reakcija su druskos rūgštimi

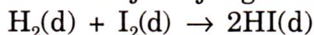
---

[1] Dėl tos pačios priežasties kietos joninės medžiagos yra nelaidžios elektros srovei, o jų tirpalai laidūs.

[2] Apytiksliai 6 mol/l koncentracijos HCl(aq) tirpalą galite pasigaminti sumaišę vienodomis dalimis koncentruotą druskos rūgštį ir vandenį. 4 mol/l HCl(aq) pagaminsite maišydami 1 dalį koncentruotos druskos rūgšties su 2 dalimis vandens.

Apibendrindami galime teigti, kad cheminių reakcijų greitis yra tiesiogiai proporcingas reagentų koncentracijoms. Kuo didesnės reagentų koncentracijos, tuo greičiau vyksta reakcija.

Reakcijos greičio priklausomybė nuo koncentracijos užrašoma *kinetine lygtimi*. Pavyzdžiui, vandenilio ir jodo jungimosi reakcijos



$$H_2(d) + I_2(d) \rightarrow 2HI(d)$$

kinetinė lygtis yra

$$v = k \cdot C(H_2) \cdot C(I_2);$$

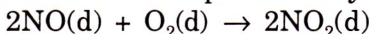
čia $C(H_2)$ ir $C(I_2)$ — reagentų koncentracijos;

k — proporcingumo daugiklis, vadinamas *reakcijos greičio konstanta*;

v — reakcijos greitis.

Reakcijos greičio konstanta k priklauso nuo reaguojančių medžiagų prigimties, temperatūros ir katalizatorių, bet nepriklauso nuo reagentų koncentracijų.

Tyrinėjant įvairių cheminių reakcijų greičių dėsningumus, buvo pastebėta, kad kartais reakcijos greitis yra proporcingas kurio nors reagento koncentracijai, pakeltai tam tikru laipsniu. Pavyzdžiui, reakcijos



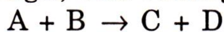
$$2NO(d) + O_2(d) \rightarrow 2NO_2(d)$$

kinetinė lygtis yra

$$v = k \cdot C(NO)^2 \cdot C(O_2).$$

Dalies cheminių reakcijų laipsnių rodikliai, kuriais reikia pakelti reagento koncentraciją, sutampa su reakcijos lygties koeficientais. Bet daugelis cheminių reakcijų turi keletą stadijų, kurių neatspindi suminės reakcijų lygtys. Tokių reakcijų laipsnių rodikliai gali skirtis nuo reakcijos lygties koeficientų.

Apibendrindami galime teigti, kad reakcijos



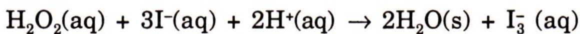
$$A + B \rightarrow C + D$$

greitis yra lygus

$$v = k \cdot C(A)^x \cdot C(B)^y;$$

čia kinetiniai paprastų reakcijų laipsnių rodikliai x ir y gali sutapti su reakcijos lygties koeficientais.

Sakykime, kad ištyrus reakciją A + B → C + D buvo sudaryta jos kinetinė lygtis: $v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B^1$. Apie tokią reakciją sakoma, kad ji yra *antrojo laipsnio* reagento A atžvilgiu ir *pirmojo laipsnio* reagento B atžvilgiu. Bendra laipsnių rodiklių suma yra $2 + 1 = 3$, todėl apibūdinant visą reakciją sakoma, kad ji yra *trečiojo laipsnio*. Panagrinėję nurodytą kinetinę lygtį, galite pastebėti, kad reakcijos greitis labiau priklauso nuo reagento A koncentracijos pokyčių, negu nuo reagento B koncentracijos pokyčių. Pavyzdžiui, patrigubinus reagento A koncentraciją, reakcijos greitis padidėja $3^2 = 9$ kartus. Patrigubinus reagento B koncentraciją, greitis padidėja tik $3^1 = 3$ kartus. Įdomu pastebėti, kad bandymais nustatyti laipsnių rodikliai gali būti ne tik sveiki skaičiai, kaip mūsų pavyzdyje. Jų būna trupmeninių ar net lygių nuliui. Pavyzdžiui, reakcijos



$$H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2H_2O(s) + I_3^-(aq)$$

kinetinė lygtis yra $v = k \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{I^-}$. Ši reakcija yra pirmojo laipsnio pagal H_2O_2, pirmojo laipsnio pagal I^- ir nulinio laipsnio pagal H^+ (H^+ koncentracija neturi įtakos reakcijos greičiui). Bendrasis reakcijos laipsnis yra $1 + 1 + 0 = 2$. Atkreipkite dėmesį, kad tik H_2O_2 kinetinis laipsnio rodiklis sutampa su reakcijos lygties koeficientu.

Reakcijos greičio konstantos matavimo vienetai priklauso nuo kinetinės lygties pavidalo. Pavyzdžiui, lygties $v = k \cdot C_{H_2O} \cdot C_{I^-}$ k matavimo vienetai yra l/(mol · s). Greičio konstantos matavimo vienetus sužinome remdamiesi tuo, kad reakcijos greitis matuojamas mol/(l · s), o koncentracijos — mol/l. Pertvarkę kinetinę lygtį, galime sužinoti k matavimo vienetus.

$$k = \frac{v}{C_{H_2O_2} C_{I^-}} = \frac{\text{mol/(l} \cdot \text{s)}}{\text{mol/l} \cdot \text{mol/l}} = \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

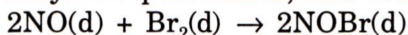
Cheminės reakcijos gali būti skirstomos į homogenines ir heterogenines. Jeigu visi reagentai sudaro vienalytį (homogeninį) mišinį, tokia reakcija vadinama **homogenine chemine reakcija**. Homogeniniuose mišiniuose nėra sričių, kuriose būtų tik vienas kuris nors reagentas. Visi reagentai molekulių arba jonų pavidalu yra tolygiai pasiskirstę visame inde. Homogeniniai mišiniai susidaro maišant dujas, kai kuriuos skysčius, kelių medžiagų tirpalus tame pačiame tirpiklyje (pavyzdžiui, maišant dviejų druskų tirpalus vandenyje).

Heterogeniniuose (nevienalyčiuose) mišiniuose galime išskirti sritis, kuriose yra tik vieno kurio nors reagento struktūrinės dalelės. Jeigu reagentai sudaro nehomogeninį mišinį, reakcija tarp jų vadinama **heterogenine chemine reakcija**. Mūsų nagrinėta cinko ir druskos rūgšties reakcija yra heterogeninė. Reakcija vyksta tik cinko ir druskos rūgšties tirpalo sąlyčio vietose. Todėl reakcijos greitis priklauso ne tik nuo druskos rūgšties koncentracijos, bet ir nuo cinko paviršiaus ploto.

Atlikite tokį bandymą. Į vieną mėgintuvėlį su 4 mol/l koncentracijos druskos rūgštimi įdėkite cinko gabaliuką, o į kitą mėgintuvėlį su 4 mol/l koncentracijos druskos rūgštimi — smulkių cinko miltelių, kurių masė būtų maždaug tokia pat kaip cinko gabaliuko. Net nerinkdami išsiskiriančio vandenilio, pastebėsite, kad smulkus cinkas reaguoja daug greičiau (labai smarkiai skiriasi vandenilio burbuliukai). Kuo labiau susmulkintas kietasis reagentas, tuo didesni lietimosi paviršiaus plotas ir reakcijos greitis.

Kinetinę lygtį galima pritaikyti įvairiausiems kiekybiniams skaičiavimams. Panagrinėkime vieną pavyzdį.

P a v y z d y s. Bandymais patvirtinta, kad reakcijos



$$2NO(d) + Br_2(d) \rightarrow 2NOBr(d)$$

kinetiniai laipsnių rodikliai sutampa su reakcijos lygties koeficientais.

a) Parašykite šios reakcijos kinetinę lygtį;

b) kiek kartų pagreitės reakcija, jeigu NO koncentraciją padidinsime trigubai, o Br_2 koncentracijos nekeisime;

c) kiek kartų pagreitės reakcija, jeigu Br_2 koncentraciją padidinsime trigubai, o NO koncentracijos nekeisime;

d) kiek kartų pagreitės reakcija, jeigu NO koncentraciją sumažinsime du kartus, o Br_2 koncentracijos nekeisime?

Pastaba: reakcija vyksta aukštoje temperatūroje, todėl visos medžiagos yra dujos. Spręsdami uždavinį, laikysimės prielaidos, kad per visus bandymus temperatūra yra tokia pat.

Sprendimas.

a) Reakcijos greitis priklauso nuo reagentų koncentracijų sandaugos. Sąlygoje nurodyta, kad kinetiniai laipsnių rodikliai sutampa su lygties koeficientais. Vadinasi:

$v = k \cdot C(NO)^2 \cdot C(Br_2)$.

b) Pagal sąlygą buvo atlikti du bandymai. Vieno bandymo reagentų koncentracijas pasižymime $C(NO)$ ir $C(Br_2)$. Antrojo bandymo koncentracijos buvo $3 \cdot C(NO)$ ir $C(Br_2)$. Mums reikia sužinoti, kiek kartų antrojo bandymo reakcijos greitis v_2 skiriasi nuo pirmojo bandymo reakcijos greičio.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\cancel{k} \cdot (3 \cdot C(\cancel{NO}))^2 \cdot C(\cancel{Br_2})}{\cancel{k} \cdot C(\cancel{NO})^2 \cdot C(\cancel{Br_2})} = \frac{3^2}{1} = 9$$

Atsakymas: reakcija vyks 9 kartus greičiau.

c) Vėl lyginame dviejų bandymų reakcijų greičius. Pirmojo bandymo reagentų koncentracijas pasižymime $C(NO)$ ir $C(Br_2)$. Antrojo bandymo NO koncentracija lieka tokia pat, o bromo koncentracija patrigubėja, t. y. tampa $3 \cdot C(Br_2)$.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\cancel{k} \cdot C(\cancel{NO})^2 \cdot (3 \cdot C(\cancel{Br_2}))}{\cancel{k} \cdot C(\cancel{NO})^2 \cdot C(\cancel{Br_2})} = \frac{3}{1} = 3$$

Atsakymas: reakcija vyks 3 kartus greičiau.

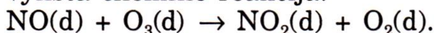
d) Pirmojo bandymo koncentracijos buvo $C(NO)$ ir $C(Br_2)$. Antrojo bandymo NO koncentracija yra perpus mažesnė, t. y. $1/2 \cdot C(NO)$. Bromo koncentracija nesikeičia.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\cancel{k} \cdot (1/2 \cdot C(\cancel{NO}))^2 \cdot C(\cancel{Br_2})}{\cancel{k} \cdot C(\cancel{NO})^2 \cdot C(\cancel{Br_2})} = \frac{(1/2)^2}{1} = 1/4$$

Atsakymas: reakcija vyks 4 kartus lėčiau.

Užduotys (b)

1. Reaktyvinių lėktuvų išmetamose dujose yra azoto(II) oksido NO, kuris naikina viršutiniuose atmosferos sluoksniuose esantį ozoną O_3. Tarp NO ir O_3 vyksta cheminė reakcija:



$NO(d) + O_3(d) \rightarrow NO_2(d) + O_2(d)$.

Žinodami, kad šios reakcijos kinetiniai laipsnių rodikliai sutampa su lygties koeficientais, parašykite reakcijos kinetinę lygtį.

2. Remdamiesi 1 užduotyje sudaryta kinetine lygtimi, nurodykite, kiek kartų pagreitės reakcija, jeigu: a) NO koncentraciją padidinsime dvigubai, nekeisdami O_3 koncentracijos; b) O_3 koncentraciją sumažinsime dvigubai, nekeisdami NO koncentracijos; c) padvigubinsime ir NO, ir O_3 koncentracijas; d) NO koncentraciją padidinsime 3 kartus, o O_3 koncentraciją sumažinsime 3 kartus.

Temperatūra

Didinant temperatūrą, cheminės reakcijos vyksta greičiau. Pastebėta, kad padidinus temperatūrą 10° dauguma reakcijų pagreitėja 2—4 kartus. Kaip reakcijos greitis priklauso nuo temperatūros, matome virtuvėje. Gaminant maistą, vyksta įvairiausios cheminės reakcijos. Aukštesnėje temperatūroje maistas pagaminamas per trumpesnį laiką. Pavyzdžiui, 1 atm slėgyje vanduo verda, kai yra 100°C temperatūra. Padidinus slėgį, padidėja vandens virimo temperatūra. Tuo paremtas greitpuodžių veikimas. Greitpuodis yra sandariai uždaromas indas, kuriame gali būti daugiau kaip 1 atm slėgis. Tokį puodą galima užkaitinti per 100°C. Visos cheminės reakcijos tokiame puode vyksta gerokai greičiau, todėl maistas pagaminamas per trumpesnį laiką. Kita vertus, aukštai kalnuose slėgis yra žemesnis, todėl vanduo užverda žemesnėje temperatūroje, atitinkamai virinti reikia ilgiau. Virš žarijų kepami šašlykai įkaista daugiau, negu vandenyje verdama mėsa, todėl šašlykams kepti reikia mažiau laiko, negu mėsai virti. Kad lėčiau vyktų cheminės reakcijos, gadinančios maisto produktus, juos šaldome (laikome šaldytuve). Cheminės reakcijos, vykstančios automobilio akumuliatoriuose ar kišeninio žibintuvėlio galvaniniuose elementuose, gamina elektros energiją. Sulėtėjus šioms reakcijoms, sukuriama mažesnė elektrovaros jėga, todėl žibintuvėlis šviečia blankiau, o automobilio variklio gali nepavykti paleisti. Štai kodėl žiemą labai svarbu, kad automobilio akumuliatoriai būtų tinkamai pakrauti. Kišeninis žibintuvėlis kurį laiką švies stipriau, jei nusilpusius galvaninius elementus pašildysime. Dėl temperatūros įtakos cheminių reakcijų greičiui dauguma cheminių procesų turi vykti kontroliuojant temperatūrą. Pavyzdžiui, fotografijos laboratorijose labai svarbu palaikyti pastovią ryškalo temperatūrą. Žmogaus organizme vyksta labai sudėtingi cheminiai procesai, kurių optimali temperatūra yra apie 37°C. Šios temperatūros kitimai gali būti pražūtingi.

Reakcijos greičio priklausomybę nuo temperatūros galima išreikšti tokia formule:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\Delta T/10};$$

čia v_1, v_2 — reakcijų greičiai dviejose skirtingose temperatūrose (reagentų koncentracijos abiejuose bandymuose turi būti vienodos);

$\Delta T = T_2 - T_1$ (čia T_1 ir T_2 — abiejų bandymų temperatūros); koeficientas γ vadinamas **temperatūriniu reakcijos greičio koeficientu**. Jis rodo, kiek kartų padidėja reakcijos greitis, pakėlus temperatūrą 10°. Koeficientas γ, kaip jau buvo minėta, būna skaičius tarp 2 ir 4.

P a v y z d y s. Cheminės reakcijos greitis 20°C temperatūroje yra 0,25 mol/(l · s). Šios reakcijos temperatūrinis koeficientas $\gamma = 2$. Apskaičiuokite, koks bus šios reakcijos greitis 30°C, 40°C, 50°C ir 60°C temperatūrose. Gautus rezultatus pavaizduokite grafiškai.

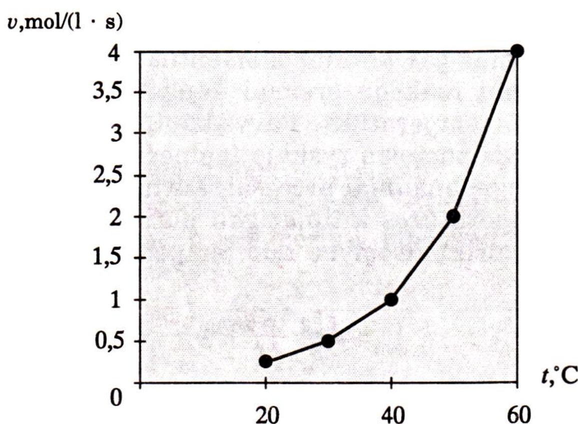
$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\Delta T/10}$$

Duota: $v_1 = 0{,}25$ mol/(l · s);
$\gamma = 2$;
$T_1 = 20°C$; $T_2 = 30°C$; $T_3 = 40°C$; $T_4 = 50°C$; $T_5 = 60°C$.

Rasti: v_2, v_3, v_4, v_5.

Sprendimas.
$\Delta T = T_2 - T_1 = 30 - 20 = 10$
$v_2 = v_1\gamma^{\Delta T/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^{10/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^1 = 0{,}5$ mol/(l · s)
$\Delta T = T_3 - T_1 = 40 - 20 = 20$
$v_3 = v_1\gamma^{\Delta T/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^{20/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^2 = 1$ mol/(l · s)
$\Delta T = T_4 - T_1 = 50 - 20 = 30$
$v_4 = v_1\gamma^{\Delta T/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^{30/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^3 = 2$ mol/(l · s)
$\Delta T = T_5 - T_1 = 60 - 20 = 40$
$v_5 = v_1\gamma^{\Delta T/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^{40/10} = 0{,}25$ mol/(l · s) · $2^4 = 4$ mol/(l · s)

Gautus rezultatus pavaizduokime grafiškai (46 pav.). Matome, kad keliant temperatūrą, cheminė reakcija vyksta daug greičiau.



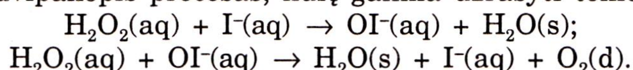
46 pav.

Užduotys (c)

1. Cheminės reakcijos greitis 10°C temperatūroje buvo $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/(l · s). Apskaičiuokite šios reakcijos greitį 70°C temperatūroje, jeigu temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas $\gamma = 3$.
2. Kiek kartų pagreitėja reakcija, pakėlus temperatūrą nuo 30°C iki 50°C, jeigu temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas $\gamma = 2{,}5$?
3. Kaip pasikeis reakcijos greitis, jeigu temperatūrą sumažinsime nuo 80°C iki 50°C? Temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas $\gamma = 2$.

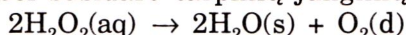
Katalizatoriai

Katalizatoriais vadinamos medžiagos, keičiančios cheminės reakcijos greitį. Cheminę reakciją sudaro paprastesnės reakcijos, vadinamos elementariosiomis. Kiek katalizatoriaus sunaudojama vienoje elementariojoje reakcijoje, tiek pat jo susidaro kitose, todėl katalizatorius nesusieikvoja, nors ir reaguoja. Jau minėjome, kad vandenilio peroksidas skyla lėtai. Skilimo reakciją katalizuoja I^- jonai. Manoma, kad H_2O_2 skilimas, kai yra I^- jonų, yra dvipakopis procesas, kurį galima užrašyti tokiomis lygtimis:



$$H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow OI^-(aq) + H_2O(s);$$
$$H_2O_2(aq) + OI^-(aq) \rightarrow H_2O(s) + I^-(aq) + O_2(d).$$

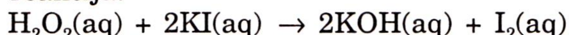
Jonai OI^- yra tarpinis junginys, susidarantis vienoje elementariojoje reakcijoje ir susieikvojantis kitoje. Kiek katalizatoriaus (I^-) susieikvoja pirmojoje reakcijoje, tiek pat jo pasigamina antrojoje, todėl katalizatoriaus koncentracija nekinta. Sudėję abiejų reakcijų lygtis, gausime suminę reakciją, neatspindinčią atskirų reakcijos etapų ir nenurodančią, ar dalyvauja katalizatorius bei susidaro tarpinių junginių.



$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(s) + O_2(d)$$

Nepriklausomai nuo to, yra tirpale I^- jonų ar nėra, vandenilio peroksidas skyla tiesiogiai. Kai yra katalizatorius, gali prasidėti nauja reakcija, bet nesibaigti ankstesnioji. Situacija primena patarlę: tiesiai arčiau, o aplink greičiau. Tiesioginė H_2O_2 skilimo reakcija vyksta lėčiau už katalizinę reakciją, todėl didžioji dauguma reakcijos produktų susidaro sudėtingesniu būdu.

Aprašytą H_2O_2 skilimo reakciją galite stebėti praktiškai. Tam į plačią cheminę stiklinę arba kolbą įpilkite 3% vandenilio peroksido tirpalo (jo yra vaistinėse). Įlašinkite KI tirpalo. Iš pradžių pastebėsite, kaip pasikeis tirpalo spalva: bespalvis tirpalas taps gelsvai rusvas. Tokią spalvą tirpalui suteikia susidarantis jodas, nes tarp H_2O_2 bei KI galima oksidacijos-redukcijos reakcija.



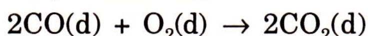
$$H_2O_2(aq) + 2KI(aq) \rightarrow 2KOH(aq) + I_2(aq)$$

Atkreipkite dėmesį, kad vykstant šiai reakcijai dujos neišsiskiria. Bet įdėmiai stebėdami indą, po tam tikro laiko pamatysite, kad skiriasi dujų burbuliukai. Tai O_2 dujos, susidarančios dėl katalizės skylant vandenilio peroksidui. Dujos dar labiau skiriasi, kai maišomas stiklinėje tirpalas. Atliekant bandymą su koncentruotesniais vandenilio peroksido tirpalais, skilimo reakcija vyksta labai smarkiai. Dėl reakcijos metu išsiskiriančios šilumos tirpalas net užverda.

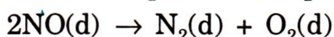
Organizmuose vykstančias reakcijas pagreitina biologiniai katalizatoriai, vadinami fermentais. Kiekvienas fermentas katalizuoja tik tam tikrą cheminę reakciją. Pavyzdžiui, pieno cukrų (laktozę) į paprastesnius angliavandenius (gliukozę ir galaktozę) skaido specialus fermentas laktazė. Sutrikus laktazės sintezei, organizmas nebeįsisavina laktozės, o tai sukelia įvairius virškinimo sutrikimus. Organizmuose žemesnėje negu 37°C temperatūroje fermentinės reakcijos vyksta pernelyg lėtai, o aukštesnėje

ima irti fermentai, todėl organizmas turi labai reguliuoti kūno temperatūrą.

Katalizatoriai skirstomi į homogeninius ir heterogeninius. Homogeniniai katalizatoriai sudaro vienalytį mišinį su reagentais. Heterogeniniai katalizatoriai paprastai būna kietos medžiagos, kurių paviršiuje įvairios cheminės reakcijos vyksta greičiau negu dujose ar tirpale. Katalizinį poveikį turi tauriųjų metalų (pavyzdžiui, platinos) paviršiai. Heterogeniniai katalizatoriai naudojami gaminant svarbias pramonei medžiagas, kaip sieros rūgštį, amoniaką, azoto rūgštį, benziną ir t. t. Turbūt teko girdėti apie automobilius su katalizatoriais. Tokių automobilių dujų išmetimo sistemoje yra indas su granulėmis, kurių paviršius padengtas labai smulkiais katalizatoriaus milteliais (pavyzdžiui, nikelio(II) oksidu ir platina). Į automobilio dujų išmetimo sistemą pakliūva maži kiekiai ne visiškai sudegusių angliavandenilių, CO ir NO[1]. Anglies(II) oksidas yra labai nuodingas, o azoto(II) oksidas, reaguodamas su deguonimi, virsta azoto(IV) oksidu, kuris su vandeniu sudaro agresyvią azoto rūgštį. Katalizatoriaus granulių paviršiuje vyksta cheminės reakcijos, dėl kurių mažiau kenksmingų medžiagų patenka į atmosferą.



$$2CO(d) + O_2(d) \rightarrow 2CO_2(d)$$



$$2NO(d) \rightarrow N_2(d) + O_2(d)$$

Automobiliams, kuriuose yra katalizatorius, galima naudoti tik bešvinį benziną, t. y. benziną, neturintį tetraetilšvino $Pb(C_2H_5)_4$ priedų, nes švino junginiai „nuodija“ katalizatorių — padaro jį neaktyviu.

Medžiagos, sulėtinančios chemines reakcijas, vadinamos inhibitoriais. Juos naudojant sulėtėja, pavyzdžiui, metalų korozijos reakcijos.

* * *

Tuo ir baigsime mūsų trumpą pažintį su chemine kinetika. Mes išnagrinėjome tik bendrus dėsningumus. Cheminių reakcijų greičių tyrimas yra viena iš sudėtingiausių chemijos sričių, kuriai reikia ypač jautrių matavimo prietaisų ir sudėtingų bandymų. Bet tokie tyrimai yra labai svarbūs. Projektuojant chemijos pramonės gamyklas, gaminant daugybę šiuolaikinei visuomenei reikalingų cheminių medžiagų, svarbu tiksliai žinoti cheminių reakcijų kinetinius dėsningumus ir reakcijų valdymo būdus. Nesudarius tinkamų sąlygų, reakcija gali vykti per lėtai arba per greitai (pastaruoju atveju cheminė reakcija gali baigtis sprogimu). Nepaprastai tiksliai reikia valdyti chemines reakcijas, kurios vyksta gaminant mikroschemas, be kurių negali veikti nė vienas kompiuteris, skaičiuotuvas ar kitas elektronikos gaminys.

---

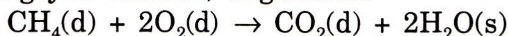
[1] Ore yra ir azoto N_2, ir deguonies O_2, bet įprastomis sąlygomis jie tarpusavyje nereaguoja. Azotas gali reaguoti su deguonimi, sudarydamas oksidą NO, tik labai aukštoje temperatūroje. Ši reakcija vyksta žaibuojant. Nedidelis kiekis NO susidaro automobilio cilindruose, degant benzino ir oro mišiniui.

V. TERMOCHEMIJOS PAGRINDAI

1. Cheminės reakcijos ir šiluma

Šiame poskyryje nagrinėsime chemines reakcijas lydinčius šiluminius reiškinius. Cheminės medžiagos yra savotiškos energijos saugyklos. Reagentų ir produktų energetinės būsenos dažniausiai nesutampa, todėl pagal energijos tvermės dėsnį[1] cheminių reakcijų metu tam tikra dalis energijos išsiskiria į aplinką arba gaunama iš aplinkos. Paprasčiausias būdas keistis energija yra šiluma. Jau daug amžių maistui gaminti ir būstui šildyti reikalingą šilumą žmonės išgauna vykdydami oksidacijos-redukcijos reakcijas: degindami įvairiausias organinės kilmės medžiagas. Šiluma yra paprasčiausias, bet ne vienintelis energijos perdavimo būdas. Pavyzdžiui, automobilio variklio cilindruose benzinas deginamas ne tam, kad išsiskirtų šiluma, bet tam, kad automobilis galėtų atlikti darbą — vežti krovinius. Nagrinėdami galvaninius elementus, sužinojome, kad oksidacijos-redukcijos reakcijos gali būti pritaikytos elektros energijai išgauti. Kadangi egzistuoja ne vien šiluminis energijos perdavimo būdas, per cheminę reakciją išsiskyrusi šiluma ne visada sutampa su medžiagoje įvykusiais vidinės energijos pokyčiais (dalis energijos galėjo būti panaudota darbui atlikti). Tiriant šiluminius reiškinius, buvo įvesta speciali energetinė charakteristika, pavadinta entalpija ir žymima H. Norėdami tiksliai apibrėžti entalpijos sąvoką, turėtume pakartoti dalį fizikos kurso. Taupydami laiką, palikime tai tolesnėms jūsų studijoms aukštojoje mokykloje, o dabar pasitenkinkime tik trumpu apibūdinimu, kad **entalpija** H yra energetinė reaguojančio mišinio charakteristika, svarbi mums tuo, kad jos pokytis (žymimas ΔH) sutampa su reakcijos metu išsiskyrusia arba sugerta šiluma, jeigu reakcija vyko esant pastoviam slėgiui ir temperatūrai[2].

Viena iš paprasčiausių virtuvėje vykstančių cheminių reakcijų yra gamtinių dujų (beveik gryno metano) deginimas.



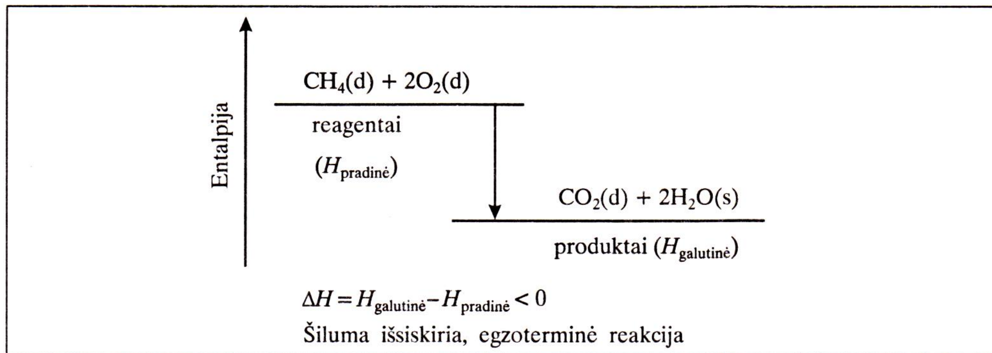
$$CH_4(d) + 2O_2(d) \rightarrow CO_2(d) + 2H_2O(s)$$

Reagentų (CH_4 ir O_2) entalpijų suma yra didesnė už produktų (CO_2 ir H_2O) entalpijų sumą. Entalpijų skirtumas šilumos pavidalu išskiriamas

---

[1] Energijos tvermės dėsnis teigia, kad energijos neįmanoma nei sunaikinti, nei sukurti.

[2] Nauji terminai visada šiek tiek gąsdina. Kaip susijusios *energijos* ir *entalpijos* sąvokos? Žodis *energija* yra pasidaręs įprastu veikiau dėl dažno vartojimo, nei dėl pačios *energijos* sąvokos paprastumo. Žodį *entalpija* galite laikyti žodžio *energija* sinonimu. Jums iš IX klasės fizikos kurso yra žinoma vidinės energijos sąvoka. *Entalpija* lygi vidinės energijos ir dar vieno dydžio (slėgio ir tūrio sandaugos) sumai.

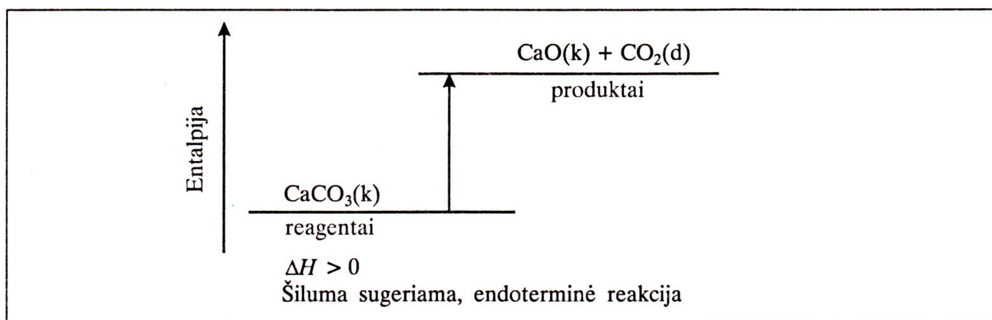


47 pav. Entalpijos diagrama, kai reakcija egzoterminė

Entalpijos pokytis ΔH yra apibrėžiamas kaip skirtumas $H_{galutinė} - H_{pradinė}$. Išmatuoti įmanoma tik entalpijos pokytį ΔH. Pačios entalpijos vertės $H_{pradinė}$ ir $H_{galutinė}$ yra neišmatuojamos.

į aplinką ir gali būti panaudotas maistui gaminti, būstui šildyti ir kt. Reakcijos, kurių metu į aplinką išsiskiria šiluma, vadinamos **egzoterminėmis**. Šių reakcijų entalpijos pokytis yra neigiamas (47 pav.).

Jeigu produktų entalpijų suma yra didesnė už reagentų entalpijų sumą, reaguojanti sistema sugeria šilumą, tokia reakcija vadinama **endotermine**. Endoterminės reakcijos pavyzdys — kalcio karbonato skilimas (48 pav.).



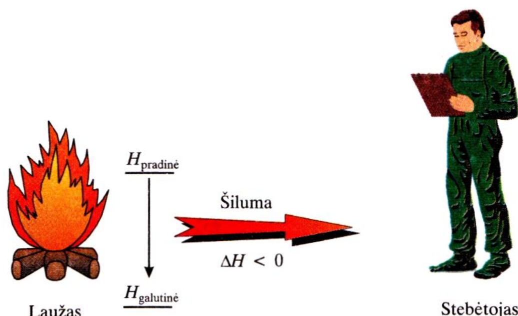
48 pav. Entalpijos diagrama, kai reakcija endoterminė

Dėl trumpumo produktų ir reagentų entalpijų skirtumas ΔH vadinamas **reakcijos entalpija**, arba **šiluminiu reakcijos efektu**. Greta cheminės reakcijos lygties nurodę šiluminį efektą, turėsime **termocheminę lygtį**. Mūsų nagrinėti reakcijų pavyzdžiai turėtų būti užrašomi tokiomis termocheminėmis lygtimis:

$CH_4(d) + 2O_2(d) \rightarrow CO_2(d) + 2H_2O(s)$; $\Delta H = -890$ kJ
(šiluma išsiskiria, egzoterminė reakcija);

$CaCO_3(k) \rightarrow CaO(k) + CO_2(d)$; $\Delta H = +176$ kJ
(šiluma sugeriama, endoterminė reakcija).

Sėdėdami prie laužo, galime džiaugtis jo skleidžiama šiluma tik todėl, kad degant medienai susidaro tokios medžiagos, kurių entalpijų suma yra



49 pav. Medienai degant susidaro mažesnės entalpijos produktai (vandens garai, anglies(IV) oksidas ir pelenai

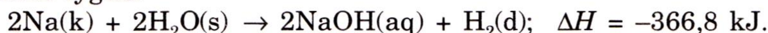
Entalpijų skirtumas išsiskiria į aplinką šilumos pavidalu. Vyksta egzoterminė (tai reiškia „šiluma į išorę") reakcija.

mažesnė. Entalpijų skirtumas ΔH niekur neišnyksta, jis šilumos pavidalu perduodamas į išorę — vyksta egzoterminis procesas (graikiškai *exo* (egzo) reiškia „išorėje") (49 pav.).

Kita vertus, pridėję prie sumuštos vietos ledo kompresą, jaučiame šaltį, nes ledas sugeria šilumą ($\Delta H = H_{galutinė} - H_{pradinė} > 0$). Ledo lydymasis yra endoterminis procesas.

Užduotys

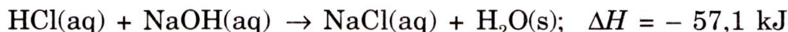
1. Šarminiai metalai, pavyzdžiui, natris, labai audringai reaguoja su vandeniu. Reakcija gali baigtis netgi sprogimu, todėl ji gali būti demonstruojama tik su mažyčiu šarminio metalo gabaliuku. Natrio ir vandens sąveikos termocheminė lygtis:



$$2Na(k) + 2H_2O(s) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(d); \quad \Delta H = -366{,}8 \text{ kJ}.$$

   a) Ar natrio ir vandens reakcija yra endoterminis ar egzoterminis procesas?
   b) Sudarykite entalpijų diagramą, vaizduojančią natrio ir vandens reakciją (naudokitės 47 ir 48 paveikslais).
   c) Kaip paaiškinti tai, kad su vandeniu reaguojantis natris išsilydo, o išsiskiriantis vandenilis dažniausiai užsidega?

2. Žemiau parašytos kelios termocheminės reakcijų lygtys. Kokius procesus — endoterminius ar egzoterminius — jos rodo? Tų procesų metu šiluma sugeriama ar išskiriama?
   a) Tarp druskos rūgšties ir natrio šarmo tirpalų vyksta neutralizacijos reakcija.



$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(s); \quad \Delta H = -\ 57{,}1 \text{ kJ}$$

   b) Karštame automobilio variklyje susidaro nedidelis kiekis atmosferą teršiančio azoto(II) oksido.



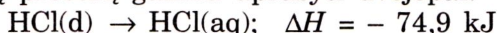
$$N_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2NO(d); \quad \Delta H = +\ 180{,}6 \text{ kJ}$$

   c) Reaguojant vandeniliui su chloru, susidaro vandenilio chlorido dujos.



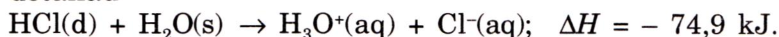
$$H_2(d) + Cl_2(d) \rightarrow 2HCl(d); \quad \Delta H = -\ 184{,}6 \text{ kJ}$$

   d) Tirpinant vandenilio chlorido dujas vandenyje, susidaro druskos rūgšties tirpalas. Šį procesą galima aprašyti dvejopai:



$$HCl(d) \rightarrow HCl(aq); \quad \Delta H = -\ 74{,}9 \text{ kJ}$$

   arba detaliau



$$HCl(d) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq); \quad \Delta H = -\ 74{,}9 \text{ kJ}.$$

2. Skaičiavimai, taikant termochemines lygtis

Termocheminių lygčių koeficientai reiškia tik molius. Entalpijos pokytis ΔH priklauso nuo reaguojančių medžiagų kiekių. Todėl termocheminių lygčių ΔH vertė ir lygties koeficientai yra susiję. Pavyzdžiui, lygtis

$3Fe_3O_4(k) + 8Al(k) \rightarrow 4Al_2O_3(k) + 9Fe(k)$; $\Delta H = -3350$ kJ

rodo, kad sureagavus 3 moliams $Fe_3O_4(k)$ bei 8 moliams Al(k) ir susidarius 4 moliams $Al_2O_3(k)$ bei 9 moliams Fe(k) išsiskiria 3350 kJ šilumos. Jeigu reaguotų, pavyzdžiui, 0,25 molio Fe_3O_4, tai išsiskyrusios šilumos kiekį galėtume apskaičiuoti taip:

reaguojant 3 moliams Fe_3O_4, išsiskiria 3350 kJ šilumos;

reaguojant 0,25 molio Fe_3O_4, išsiskirs x kJ šilumos.

$$\frac{3\,\text{mol}\,Fe_3O_4}{0{,}25\,\text{mol}\,Fe_3\,O_4} = \frac{3350\,\text{kJ}}{x\,\text{kJ}}$$

$$x = \frac{0{,}25\,\text{mol}\,Fe_3O_4 \cdot 3350\,\text{kJ}}{3\,\text{mol}\,Fe_3O_4} = 279\,\text{kJ}$$

Termocheminėms lygtims galima pritaikyti visus iki šiol nagrinėtus uždavinių sprendimo būdus.

Sprendžiant uždavinius, pravartu prisiminti, kad termocheminės reakcijų lygtys yra kaip algebrinės lygtys. Jas irgi galima dauginti iš kokio nors daugiklio, galima sudėti kelias termochemines lygtis.

1 p a v y z d y s. Vandens susidarymo reakcijos termocheminė lygtis yra tokia:



$2H_2O(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(s)$; $\Delta H = -571{,}6$ kJ

(sureagavus 2 moliam H_2 bei 1 moliui O_2 ir susidarius 2 moliam H_2O, išsiskiria 571,6 kJ šilumos). Sudarykite termocheminę lygtį, vaizduojančią 6 vandenilio molių degimą.

Sprendimas. Duota lygtis parašyta dviem vandenilio moliam. Padauginę visus koeficientus iš 3, gausime lygtį, kurios reikia užduočiai. Akivaizdu, kad sudeginus trigubai daugiau vandenilio, išsiskirs trigubai daugiau šilumos, todėl ir entalpijos pokytį reikia dauginti iš 3.



$6H_2O(d) + 3O_2(d) \rightarrow 6H_2O(s)$; $\Delta H = -1714{,}8$ kJ

(sureagavus 6 moliams H_2 ir 3 moliams O_2 bei susidarius 6 moliams H_2O, išsiskiria 1714,8 kJ šilumos).

2 p a v y z d y s. Reaguojant azotui su vandeniliu, susidaro amoniakas. Reakcijai naudojamas katalizatorius. Termocheminė reakcijos lygtis yra tokia:



$N_2(d) + 3H_2(d) \rightarrow 2NH_3(d)$; $\Delta H = -92{,}2$ kJ

(sureagavus 1 moliui N_2 bei 3 moliams H_2 ir susidarius 2 moliam NH_3, išsiskiria 92,2 kJ šilumos).

Sudarykite 1 molio NH_3 susidarymo termocheminę lygtį.

Sprendimas. Koeficientas prieš amoniaką pasidarys lygus vienam, padauginus visą lygtį iš daugiklio 1/2.



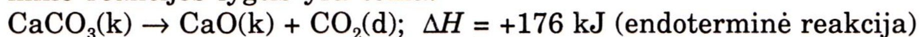
$1/2N_2(d) + 3/2H_2(d) \rightarrow NH_3(d)$; $\Delta H = -46,1$ kJ

(sureagavus 0,5 molio N_2 bei 1,5 molio H_2 ir susidarius 1 moliui NH_3, išsiskiria 46,1 kJ šilumos).

Atkreipkite dėmesį, kad termocheminėms lygtims gali būti taikomi trupmeniniai koeficientai[1].

Termochemines lygtis galima dauginti net iš neigiamų daugiklių. Tokiu atveju pasikeičia visi lygties ženklai. Todėl dešinė lygties pusė tampa kaire, o kairioji — dešine. Pasikeičia ir entalpijos pokyčio ženklas.

3 p a v y z d y s. Kaitinamas kalcio karbonatas skyla. Termocheminė reakcijos lygtis yra tokia:



$CaCO_3(k) \rightarrow CaO(k) + CO_2(d)$; $\Delta H = +176$ kJ (endoterminė reakcija)

Sudarykite kalcio ir anglies(IV) oksidų jungimosi termocheminę reakcijos lygtį.

Sprendimas. Ieškomą rezultatą pasieksime padauginę duotą lygtį iš –1

$CaO(k) + CO_2(d) \rightarrow CaCO_3(k)$; $\Delta H = -176$ kJ (egzoterminė reakcija)

Šio pavyzdžio sprendimą iliustruoja anksčiau jau nagrinėta 48 paveikslo entalpijų diagrama. Pakeitus reakcijos kryptį, pasikeičia entalpijos pokyčio ženklas. Absoliuti entalpijos pokyčio vertė keisis, keičiant medžiagų kiekius.

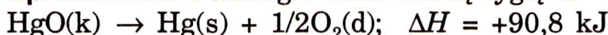
4 p a v y z d y s. Žinodami gyvsidabrio oksido susidarymo termocheminę lygtį



$2Hg(s) + O_2(d) \rightarrow 2HgO(k)$; $\Delta H = -181,7$ kJ,

sudarykite 1 molio HgO skilimo termocheminę lygtį.

Sprendimas. Padauginkime duotą lygtį iš –1/2.



$HgO(k) \rightarrow Hg(s) + 1/2O_2(d)$; $\Delta H = +90,8$ kJ

Užduotys

1. Naudodamiesi 2 pavyzdyje pateikta amoniako sintezės termochemine lygtimi, apskaičiuokite, kiek šilumos išsiskiria:
   a) pagaminus 15 mol amoniako;
   b) pagaminus 5,95 g amoniako;
   c) sunaudojus 42 g azoto.
2. Padauginkite kiekvieną termocheminę lygtį iš greta jos nurodyto daugiklio.
   $Na(k) + 1/2Cl_2(d) \rightarrow NaCl(k)$; $\Delta H = -411$ kJ | · 4
   $C_3H_8(d) + 5O_2(d) \rightarrow 3CO_2(d) + 4H_2O(d)$; $\Delta H = -2,05 \cdot 10^3$ kJ | · 1/2
   $H_2(d) + Br_2(d) \rightarrow 2HBr(d)$; $\Delta H = -72,8$ kJ | · –1/2

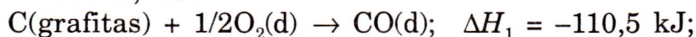
---

[1] Termocheminių lygčių koeficientai reiškia medžiagų kiekius moliais, todėl trupmeniniai koeficientai yra visiškai priimtini. Galima sakyti „reagavo 0,5 molio N_2“, bet visiškai beprasmis būtų teiginys „reagavo 0,5 molekulės N_2“.

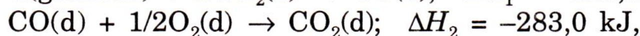
3*. Heso dėsnis

Termocheminiai skaičiavimai atliekami remiantis energijos tvermės dėsniu. 1840 m. Hesas pastebėjo dėsningumą, kurį dabar galime laikyti tiesiogine energijos tvermės dėsnio išvada. Pagal Heso dėsnį cheminės reakcijos šiluminis efektas priklauso tik nuo pradinių medžiagų bei galutinių produktų būsenos ir nepriklauso nuo to, kokiais būdais tos būsenos pasiekiamos. Tarkime, kad cheminę reakciją išskaidėme į kelias reakcijas. Tarpinių reakcijų šiluminių efektų suma bus lygi suminės reakcijos šiluminiam efektui. Heso dėsnio esmė pasidarys aiški, išnagrinėjus kelis pavyzdžius.

1 pavyzdys. Degdamas ore, grafitas sudaro anglies(IV) oksidą CO_2. Kita vertus, grafitą galima oksiduoti keliais etapais: pirmiausia — iki anglies(II) oksido CO, o šį — iki anglies(IV) oksido CO_2. Žinodami, kad:



$C(grafitas) + 1/2O_2(d) \rightarrow CO(d)$; $\Delta H_1 = -110{,}5$ kJ;



$CO(d) + 1/2O_2(d) \rightarrow CO_2(d)$; $\Delta H_2 = -283{,}0$ kJ,

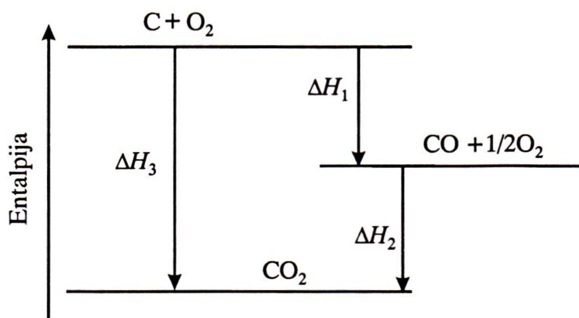
apskaičiuokite reakcijos $C(grafitas) + O_2(d) \rightarrow CO_2(d)$ šiluminį efektą ΔH_3.

Sprendimas. Pagal Heso dėsnį oksiduojant grafitą iki CO_2, turi išsiskirti tiek pat šilumos, kiek jos išsiskirtų oksiduojant tą patį kiekį grafito pirmiausia iki CO, o tik po to — iki CO_2. Sudarykime grafito oksidavimo entalpijų diagramą (50 pav.). Pagal Heso dėsnį entalpijų skirtumas ΔH_3 turi sutapti su „aplinkinio kelio“ entalpijų skirtumų ΔH_1 ir ΔH_2 suma.

$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Išsireiškę nežinomąjį ΔH_3 ir įrašę skaitines vertes, apskaičiuojame, kad $\Delta H_3 = -393{,}5$ kJ.

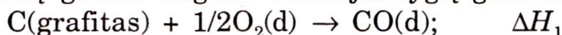
Sudėtingesnėms reakcijoms sudaryti entalpijų diagramas gali būti gana keblu. Entalpijos diagramų sudarymas yra vaizdus, bet ne vie-



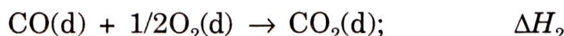
50 pav. Grafiškai pavaizduotas Heso dėsnis

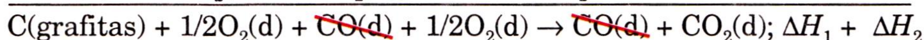
Grafito oksidacijos deguonimi entalpijos diagrama. ΔH_3 yra lygus „vektorių“ ΔH_1 ir ΔH_2 sumai.

nintelis termocheminių uždavinių sprendimo būdas. Ankstesniame poskyryje sužinojome, kad termochenines lygtis, kaip ir algebrines, galima dauginti iš įvairių daugiklių ir netgi sudėti. Vieną termocheminę grafito degimo reakcijos lygtį galima sudaryti iš kitų dviejų.

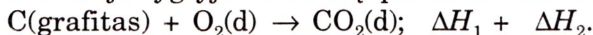

C(grafitas) + $1/2O_2$(d) → CO(d); ΔH_1

\+


CO(d) + $1/2O_2$(d) → CO_2(d); ΔH_2


C(grafitas) + $1/2O_2$(d) + ~~CO(d)~~ + $1/2O_2$(d) → ~~CO(d)~~ + CO_2(d); $\Delta H_1 + \Delta H_2$

Suminėje lygtyje sutraukę panašius narius, gauname:


C(grafitas) + O_2(d) → CO_2(d); $\Delta H_1 + \Delta H_2$.

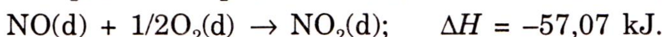
Gavome tą patį rezultatą, kaip ir spręsdami entalpijos diagramų metodu.

2 p a v y z d y s. Apskaičiuokite NO_2 susidarymo iš N_2 ir O_2 reakcijos šiluminį efektą:

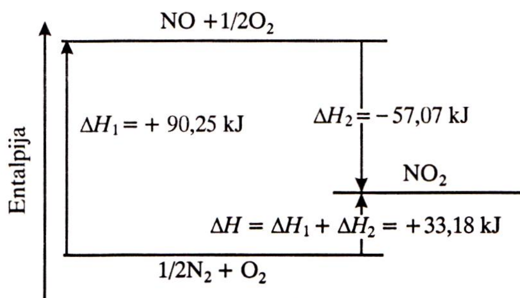

$1/2N_2$(d) + O_2(d) → NO_2(d); ΔH = ?,

jeigu žinoma, kad:


$1/2N_2$(d) + $1/2O_2$(d) → NO(d); ΔH = +90,25 kJ;


NO(d) + $1/2O_2$(d) → NO_2(d); ΔH = –57,07 kJ.

a) Sprendimas, remiantis entalpijų diagrama (51 pav.).

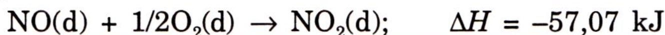


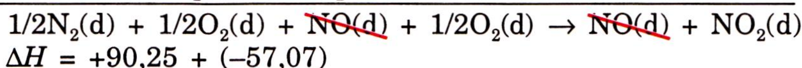
51 pav.

b) Sprendimas, jungiant termochemines reakcijų lygtis.


$1/2N_2$(d) + $1/2O_2$(d) → NO(d); ΔH = +90,25 kJ

\+


NO(d) + $1/2O_2$(d) → NO_2(d); ΔH = –57,07 kJ

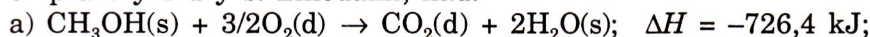

$1/2N_2$(d) + $1/2O_2$(d) + ~~NO(d)~~ + $1/2O_2$(d) → ~~NO(d)~~ + NO_2(d)

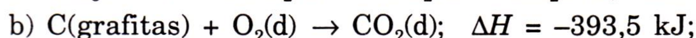
ΔH = +90,25 + (–57,07)


$1/2N_2$(d) + O_2(d) → NO_2(d); ΔH = +33,18 kJ

Mūsų išnagrinėtuose pavyzdžiuose buvo sudaromos realiai vykstančios cheminės reakcijos. Tačiau taikydami Heso dėsnį, galime atlikti veiksmus net su hipotetinių reakcijų lygtimis.

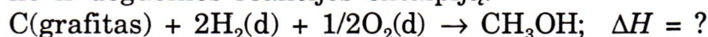
3 p a v y z d y s. Žinodami, kad:


a) $CH_3OH(s) + 3/2O_2(d) \rightarrow CO_2(d) + 2H_2O(s)$; $\Delta H = -726{,}4$ kJ;


b) $C(grafitas) + O_2(d) \rightarrow CO_2(d)$; $\Delta H = -393{,}5$ kJ;


c) $H_2(d) + 1/2O_2(d) \rightarrow H_2O(s)$; $\Delta H = -285{,}8$ kJ,

apskaičiuokite hipotetinės metanolio susidarymo iš grafito, vandenilio ir deguonies reakcijos entalpiją.


$C(grafitas) + 2H_2(d) + 1/2O_2(d) \rightarrow CH_3OH$; $\Delta H = ?$

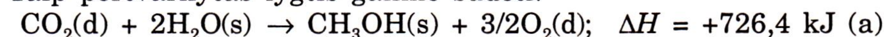
Sprendimas. Iš duotų reakcijos lygčių galima sudaryti ieškomą lygtį tokiu būdu:

1) lygtį a dauginame iš –1, nes metanolio formulė turi būti dešinėje lygties pusėje;

2) lygties b nekeičiame, nes 1 moliui metanolio pagaminti reikia 1 molio anglies;

3) lygtį c dauginame iš 2, nes 1 moliui metanolio reikia 2 molių molekulinio vandenilio H_2.

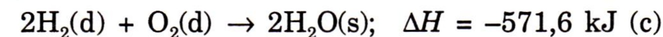
Taip pertvarkytas lygtis galime sudėti.

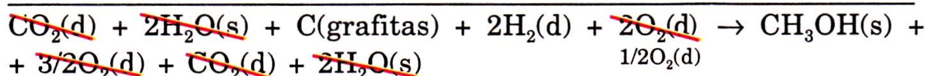

$CO_2(d) + 2H_2O(s) \rightarrow CH_3OH(s) + 3/2O_2(d)$; $\Delta H = +726{,}4$ kJ (a)

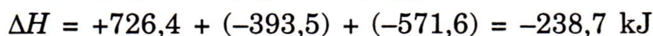
+


$C(grafitas) + O_2(d) \rightarrow CO_2(d)$; $\Delta H = -393{,}5$ kJ (b)

+

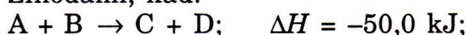

$2H_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2H_2O(s)$; $\Delta H = -571{,}6$ kJ (c)


~~$CO_2(d)$~~ + ~~$2H_2O(s)$~~ + $C(grafitas) + 2H_2(d) +$ ~~$2O_2(d)$~~ $\rightarrow CH_3OH(s) +$
$+$ ~~$3/2O_2(d)$~~ + ~~$CO_2(d)$~~ + ~~$2H_2O(s)$~~ $\quad 1/2O_2(d)$


$\Delta H = +726{,}4 + (-393{,}5) + (-571{,}6) = -238{,}7$ kJ

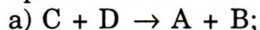
Užduotys

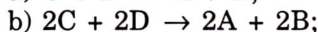
Žinodami, kad:


$A + B \rightarrow C + D$; $\Delta H = -50{,}0$ kJ;


$C + D \rightarrow E$; $\Delta H = +75{,}0$ kJ,

apskaičiuokite ΔH šioms reakcijoms:


a) $C + D \rightarrow A + B$;


b) $2C + 2D \rightarrow 2A + 2B$;

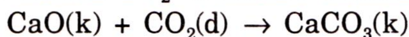

c) $A + B \rightarrow E$

(čia A, B, C, D ir E — kažkokios medžiagos).

VI. CHEMINĖ PUSIAUSVYRA

1. Cheminių reakcijų grįžtamumas

Kairėje reakcijos lygties pusėje vaizduojamas medžiagas vadiname reagentais, o dešinėje — produktais. Tačiau dažniausiai produktai reaguoja tarpusavyje, vėl sudarydami reagentus. Pavyzdžiui, metalo oksidas CaO reaguoja su nemetalo oksidu CO_2. Susidaro druska $CaCO_3$.



$$CaO(k) + CO_2(d) \rightarrow CaCO_3(k)$$

Kita vertus, druska $CaCO_3$ gali skilti į oksidus.



$$CaCO_3(k) \rightarrow CaO(k) + CO_2(d)$$

Kaitinant kalcio karbonatą uždarame inde, abi reakcijos vyksta vienu metu. (Jeigu indas būtų atviras, dujos CO_2 pasišalintų ir jungimosi reakcija negalėtų vykti.) Reakcijos, kurios vienu metu gali vykti dviem priešingomis kryptimis, vadinamos **grįžtamosiomis**. Kad nereikėtų rašyti dviejų reakcijos lygčių, grįžtamosios reakcijos rašomos su dviguba rodykle, simbolizuojančia reakcijos vyksmą dviem kryptimis.



$$CaCO_3(k) \rightleftarrows CaO(k) + CO_2(d)$$

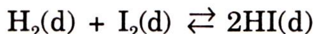
Dauguma cheminių reakcijų yra grįžtamosios. Joms vykstant, reagentai niekada nesureaguoja visiškai, nes tarpusavyje sąveikaudami produktai nuolat gamina reagentus.

Vykstant grįžtamosioms reakcijoms, gali nusistovėti ypatinga būsena, vadinama **chemine pusiausvyra**.

Cheminė pusiausvyra — tai būsena, kai dvi priešingos viena kitai reakcijos vyksta vienodais greičiais.

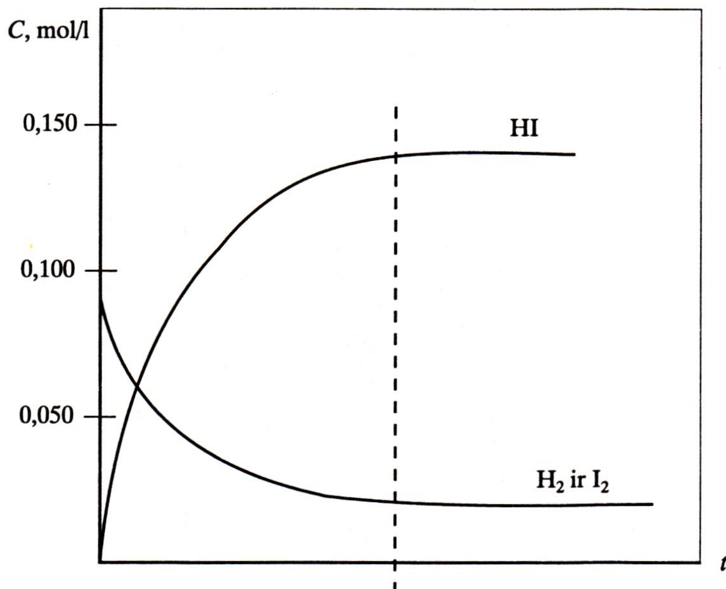
Viena iš reakcijų paprastai vadinama **tiesiogine**, kita — **atvirkštine**, nors toks skirstymas yra sąlyginis. Abi reakcijos yra lygiavertės.

Detaliau panagrinėkime grįžtamąją vandenilio ir jodo jungimosi reakciją.



$$H_2(d) + I_2(d) \rightleftarrows 2HI(d)$$

Remdamiesi anksčiau nagrinėtais dėsningumais, galime konstatuoti, kad jungimosi reakcijos greitis priklauso nuo vandenilio ir jodo koncentracijų. Tarkime, kad 450°C temperatūroje pradiniu laiko momentu vandenilio H_2 ir jodo I_2 buvo po 0,090 mol/l (52 pav.). Prasidėjus reakcijai, H_2 ir I_2 koncentracijos mažėja, todėl jungimosi reakcija lėtėja. Skilimo reakcijos greitis priklauso nuo vandenilio jodido HI koncentracijos. Pradiniu



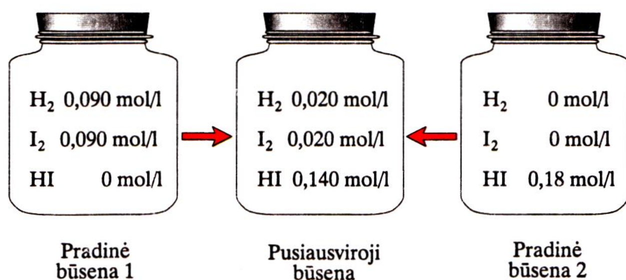
52 pav. H_2, I_2 ir HI koncentracijų kitimas bėgant laikui

Punktyrine linija pažymėtas laikas, kada pasiekiama pusiausviroji būsena. Kiek ilgai belauktume, koncentracijos daugiau nebesikeis

momentu HI koncentracija buvo lygi nuliui, tad ir skilimo reakcijos greitis buvo lygus nuliui. Pradėjus gamintis vandenilio jodidui, prasideda skilimo reakcija, kuri greitėja dėl didėjančios HI koncentracijos. Taigi jungimosi reakcija pamažu lėtėja, o skilimo — greitėja. Galiausiai susidaro tokia situacija: kiek per tam tikrą laiką pasigamina HI, tiek jo ir suskyla. Abiejų reakcijų greičiai susilygina ir toliau nebekinta, nusistovi pusiausvyra. Mūsų nagrinėjamu atveju H_2 ir I_2 koncentracijos sumažėtų iki 0,02 mol, o HI koncentracija išaugtų iki 0,14 mol/l. Nusistovėjusios koncentracijos (jas vadinsime **pusiausvirosiomis koncentracijomis**) daugiau nebesikeistų, kiek ilgai belauktume, jei nekeistume bandymo sąlygų.

Sakoma, kad cheminė pusiausvyra yra **dinamiška**, tuo pabrėžiant, kad pusiausvirojoje sistemoje cheminės reakcijos tebevyksta. Paprasta akimi tos reakcijos yra nepastebimos, nes jos kompensuoja viena kitos padarinius. Pusiausvyros dinamiškumą galima įrodyti bandymais.

Tą pačią pusiausvirąją būseną, kuri aprašyta pavyzdyje su H_2 ir I_2, galima pasiekti ir kitaip. Tarkime, kad pradiniu laiko momentu inde buvo tik vandenilio jodidas, kurio koncentracija — 0,18 mol/l. Laikant indą 450°C temperatūroje, po kurio laiko nusistovės pusiausvyra. Medžiagų pusiausvirosios koncentracijos bus: $C_{H_2} = 0{,}02$ mol/l, $C_{I_2} = 0{,}02$ mol/l, $C_{HI} = 0{,}14$ mol/l, t. y. tokios pat kaip ir pirmajame pavyzdyje. Tą pačią pusiausvirąją būseną galima pasiekti pradedant vien reakcijos kairės lygties pusės medžiagomis (H_2 ir I_2) arba vien dešinės pusės medžiagomis (HI) (53 pav.).



53 pav. Ta pati pusiausviroji būsena gali būti pasiekta „iš dviejų pusių“

Atkreipkite dėmesį, kad abiejų pradinių būsenų elementų kiekiai viename mišinio litre yra vienodi: po 0,18 mol vandenilio ir jodo. Pirmuoju atveju šie elementai paimti vieninių medžiagų H_2 ir I_2 pavidalu, antruoju atveju — sudėtinės medžiagos HI pavidalu.

Užduotys

1. Parašykite reakcijos lygtį, rodančią, kad amoniako NH_3(d) sintezės iš vandenilio H_2(d) ir azoto N_2(d) reakcija yra grįžtamoji.
2. Nusistovėjus pusiausvyrai, reagentų ir produktų koncentracijos nebekinta, nes:
   a) nevyksta jokios cheminės reakcijos;
   b) dvi viena kitai priešingos reakcijos vyksta vienodais greičiais.
   Kuris atsakymas teisingas?

2. Pusiausvyros konstanta

Tarp pusiausvirųjų koncentracijų egzistuoja tarpusavio priklausomybė. Tarkime, kad nusistovėjo pusiausvyra:



$$aA + bB \rightleftarrows pP + qQ,$$

čia A, B, P ir Q — medžiagos; a, b, p, q — reakcijos lygties koeficientai.

Pusiausvirosios medžiagų A, B, P ir Q koncentracijos turi patenkinti **pusiausvyros konstantos *K*** išraišką.

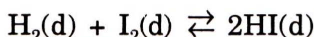
$$K = \frac{C_P^p \cdot C_Q^q \ (\text{produktai})}{C_A^a \cdot C_B^b \ (\text{reagentai})}$$

Pusiausvyros konstanta:

1) nepriklauso nuo pradinių reagentų ar produktų koncentracijų;
2) priklauso tik nuo temperatūros (t. y. keičiant temperatūrą, *K* keičiasi).

Atkreipkite dėmesį, kad pusiausvyros konstantos išraiškoje pusiausvirosios koncentracijos yra keliamos tokiu laipsniu, koks yra koeficientas reakcijos lygtyje.

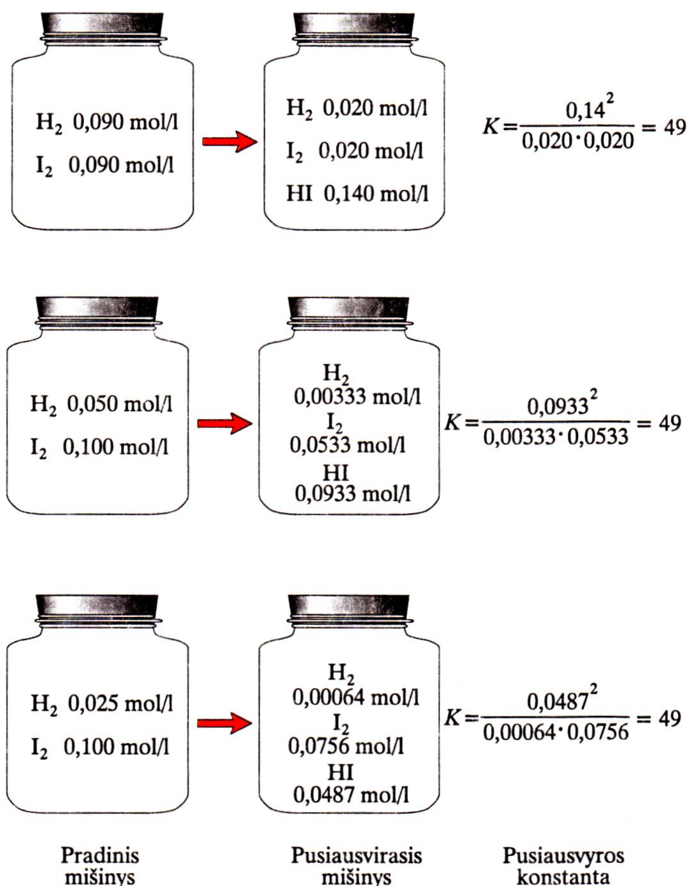
Dar kartą pasinaudokime grįžtamąja vandenilio ir jodo jungimosi reakcija.



$$H_2(d) + I_2(d) \rightleftarrows 2HI(d)$$

$$K = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} C_{I_2}}$$

Toje pačioje temperatūroje atlikę kelis skirtingų pradinių koncentracijų bandymus, gautume rezultatus, pavaizduotus 54 paveiksle.



54 pav.

Nors konkrečios pusiausvirosios koncentracijos kiekvienu atveju skiriasi, įrašę jas į pusiausvyros konstantos formulę, gauname tą pačią skaitinę vertę.

Pusiausvyros konstanta nusako reagentų polinkį virsti produktais. Kuo didesnė pusiausvyros konstanta, tuo didesnė dalis reagentų virsta produktais. Palyginkime, kokia būtų pusiausvirojo mišinio sudėtis, nusistovėjus pusiausvyrai:



$$A(d) + B(d) \rightleftarrows P(d) + Q(d),$$

kai pusiausvyros konstantos skirtingos (22 lentelė). Pradinės medžiagų A ir B koncentracijos buvo vienodos.

22 lentelė

Pusiausvirojo mišinio sudėties priklausomybė nuo pusiausvyros konstantos dydžio

Pusiausvyros konstanta	**Reagentų dalis pusiausvirajame mišinyje,** moliniai %	**Produktų dalis pusiausvirajame mišinyje,** moliniai %
$1 \cdot 10^{-10}$	99,999	0,001
$1 \cdot 10^{-4}$	99,99	0,01
$1 \cdot 10^{-2}$	90,9	9,1
$1 \cdot 10^{-1}$	76	24
1	50	50
$1 \cdot 10^{1}$	24	76
$1 \cdot 10^{2}$	9	91
$1 \cdot 10^{4}$	1	99
$1 \cdot 10^{10}$	0,001	99,999

Remdamiesi išnagrinėtu pavyzdžiu, galime teigti, kad:

1) jeigu pusiausvyros konstanta yra labai maža, produktų susidaro labai mažai. Pusiausvirajame mišinyje dominuoja reagentai. Tuomet sakoma, kad pusiausvyra yra *pasislinkusi į kairę* (dominuoja kairės lygties pusės medžiagos);

2) jeigu pusiausvyros konstanta yra labai didelė, reagentai beveik visiškai sureaguoja. Pusiausvirajame mišinyje dominuoja produktai. Tuomet sakoma, kad pusiausvyra yra *pasislinkusi į dešinę*;

3) jeigu pusiausvyros konstanta yra artima 1, pusiausvirajame mišinyje yra palyginami ir reagentų, ir produktų kiekiai.

Užduotys

1. Parašykite šių reakcijų pusiausvyros konstantos K išraiškas:
   a) $2O_3(d) \rightleftarrows 3O_2(d)$;
   b) $2SO_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2SO_3(d)$.
2. Kodėl cheminė pusiausvyra vadinama dinamine?
3. Cheminės reakcijos pusiausvyros konstantą galima pakeisti keičiant temperatūrą. Amoniako sintezės reakcijos
   $N_2(d) + 3H_2(d) \rightleftarrows 2NH_3(d)$
   pusiausvyros konstanta yra:
   a) $3 \cdot 10^5$ 100°C temperatūroje;
   b) $2,8 \cdot 10^{-1}$ 500°C temperatūroje;
   c) $2,6 \cdot 10^{-3}$ 1000°C temperatūroje.
   Kurioje pusiausvirojo mišinio temperatūroje labiausiai dominuos: a) azotas ir vandenilis; b) amoniakas?
4. Remdamiesi nurodytomis pusiausvyros konstantomis, nuspręskite, kurios iš reakcijų galimybė sudaryti produktus yra didžiausia, o kurios mažiausia.
   a) $H_2(d) + C_2H_4(d) \rightleftarrows C_2H_6(d)$; $K = 9,8 \cdot 10^{18}$
   b) $Cl_2(d) + Br_2(d) \rightleftarrows 2BrCl(d)$; $K = 4,7 \cdot 10^{-2}$
   c) $2H_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2H_2O(d)$; $K = 3,4 \cdot 10^{81}$

3*. Homogeninių ir heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstanta

Visuose iki šiol nagrinėtuose pavyzdžiuose reagentai ir produktai buvo dujos. Tirpaluose vykstančioms reakcijoms pusiausvyros konstantos išraiškos sudaromos pagal tas pačias taisykles. Dujų ir tirpalų molekulės ar jonai yra tolygiai pasiskirstę vieni tarp kitų ir sudaro vienalytį mišinį. Tokias reakcijas vadiname **homogeninėmis**.

Kaip sudaroma **heterogeninėms** grįžtamosioms reakcijoms pusiausvyros konstantos išraiška, reikia aptarti atskirai. Jeigu reakcijoje dalyvauja kietos arba skystos medžiagos, nesudarančios homogeninio mišinio, jų koncentracijos nerašomos į pusiausvyros konstantos išraišką. Taip yra todėl, kad nesimaišančios medžiagos išlieka grynos, jų koncentracijos negalima pakeisti. Jeigu kalcio karbonatą kaitinsime uždarame inde, jo skilimo procesas bus grįžtamasis.



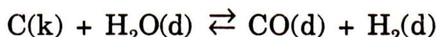
$$CaCO_3(k) \rightleftarrows CaO(k) + CO_2(d)$$

Tai heterogeninė reakcija. Kalcio karbonatas ir kalcio oksidas yra kietos medžiagos ir į pusiausvyros konstantos išraišką neįtraukiamos.

$$K = C_{CO_2}$$

Šiuo atveju pusiausvyros konstanta yra paprasčiausiai lygi CO_2 koncentracijai. Kalcio karbonatas ir kalcio oksidas gali būti smulkūs milteliai. Bet juos sudaro mažyčiai grynų $CaCO_3$ ir CaO kristaliukai. Kiek smulkiai juos besumaltume, mums nepavyks pagaminti homogeninio mišinio.

Veikiant akmens anglį karštais vandens garais, galima pagaminti dujinį kurą.



$$C(k) + H_2O(d) \rightleftarrows CO(d) + H_2(d)$$

Viena medžiaga yra kieta. Kitos trys medžiagos yra dujos, tik jų koncentracijų dydžiai turi būti įtraukti į pusiausvyros konstantos išraišką.

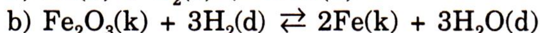
$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2}}{C_{H_2O}}$$

Užduotys

1. Parašykite heterogeninių reakcijų pusiausvyros konstantos išraiškas.



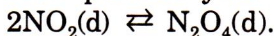
a) $2C(k) + O_2(d) \rightleftarrows 2CO(d)$



b) $Fe_2O_3(k) + 3H_2(d) \rightleftarrows 2Fe(k) + 3H_2O(d)$

4*. Pusiausvyros konstantos taikymas uždaviniams

1 p a v y z d y s. Azoto(IV) oksidas būna dvejopas: NO_2 (rudos dujos) ir N_2O_4 (bespalvės dujos). Tarp abiejų azoto oksido dujų rūšių nusistovi pusiausvyra:



$2NO_2(d) \rightleftarrows N_2O_4(d)$.

Atlikus cheminę analizę, buvo nustatyta pusiausvirojo mišinio sudėtis 25°C temperatūroje: $C_{NO_2} = 0{,}0129$ mol/l, $C_{N_2O_4} = 0{,}0280$ mol/l. Apskaičiuokite reakcijos pusiausvyros konstantą K.

Sprendimas. Nagrinėjamos reakcijos pusiausvyros konstantos išraiška:

$$K = \frac{C_{N_2O_4}}{C^2_{NO_2}}.$$

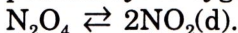
Pusiausvirosios koncentracijos yra žinomos, todėl belieka jas įrašyti į formulę ir apskaičiuoti pusiausvyros konstantą.

$$K = \frac{0{,}0280}{(0{,}0129)^2} = 168$$

Pastaba.

a) Atkreipkite dėmesį į NO_2 ir N_2O_4 koncentracijas. Kambario temperatūroje dominuojanti azoto(IV) oksido forma yra N_2O_4.

b) Grįžtamųjų reakcijų lygtis galima parašyti sukeičiant kairę ir dešinę lygties puses. Mūsų nagrinėtu atveju galima parašyti tos pačios pusiausvyros lygtį:



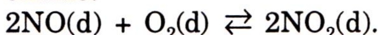
$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2(d)$.

Tokios „apsuktos“ reakcijos pusiausvyros konstanta bus:

$$K = \frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}} = \frac{1}{K} = \frac{1}{168} = 5{,}95 \cdot 10^{-3}$$

Todėl taikant pusiausvyros konstantų vertes iš žinynų, reikia atkreipti dėmesį, kokiai reakcijai ta skaitinė vertė yra nurodyta.

2 p a v y z d y s. Azoto(II) oksidas gali būti oksiduotas iki azoto(IV) oksido:



$2NO(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2NO_2(d)$.

10 litrų konteineryje 504°C temperatūroje buvo kaitinama 0,200 molio NO ir 0,200 molio O_2 dujų. Nusistovėjus pusiausvyrai, NO_2 koncentracija inde buvo 0,010 mol/l. Apskaičiuokite reakcijos pusiausvyros konstantą *K*.

Sprendimas. Pusiausvyros konstantos išraiška:

$$K = \frac{C^2_{NO_2}}{C^2_{NO} \cdot C_{O_2}}.$$

Pusiausvirųjų koncentracijų, kurias reikia įrašyti į formulę, mes dar nežinome. Jas galėsime rasti pildydami tokią pat lentelę, kokią naudojome cheminės kinetikos skyriuje. Pradiniu momentu inde buvo:

$$\frac{0{,}200}{10\,l} = 0{,}020 \text{ mol/l } O_2$$

ir

$$\frac{0{,}200}{10\,l} = 0{,}020 \text{ mol/l NO}.$$

Nusistovėjus pusiausvyrai, inde buvo 0,010 mol/l NO_2.

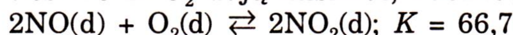
Duomenys \ Reakcijos lygtis	$2NO$ +	O_2 ⇄	$2NO_2$
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,020	0,020	0
Sureagavo, mol/l	**–0,010**	**–0,005**	
Pasigamino, mol/l			**+0,010**
Galutinės (pusiausvirosios) koncentracijos, mol/l	**0,010**	**0,015**	0,010

Konstantai apskaičiuoti reikalingos pusiausvirosios koncentracijos, nurodytos paskutinėje lentelės eilutėje.

$$K = \frac{(0{,}010)^2}{(0{,}010)^2 \cdot 0{,}015} = 66{,}7$$

Pastaba. Šio uždavinio koncentracijų apskaičiavimo lentelė nuo ankstesnių skiriasi tik tuo, kad paskutinėje grafoje yra ne bet kokios koncentracijos, o pusiausvirosios. Jos būtinai turi atitikti pusiausvyros konstantos išraišką. Paryškinti pildant lentelę rasti dydžiai.

3 p a v y z d y s. 504°C temperatūroje reaguojant nežinomos sudėties NO ir O_2 dujų mišiniui, nusistovėjo pusiausvyra.



$2NO(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2NO_2(d)$; $K = 66{,}7$

Pusiausvirajame mišinyje NO koncentracija buvo 0,025 mol/l, o NO_2 koncentracija — 0,014 mol/l. Apskaičiuokite pradinio NO ir O_2 mišinio sudėtį.

Sprendimas. Deguonies koncentracijos pusiausvirajame mišinyje nežinome. Bet žinomos kitų dviejų medžiagų koncentracijos ir pusiausvyros konstanta. Deguonies pusiausvirąją koncentraciją pasižymėkime x.

$$K = \frac{C^2_{NO_2}}{C^2_{NO} \cdot C_{O_2}} = \frac{0{,}14^2}{0{,}25^2 \cdot x} = 66{,}7$$

Išsprendę lygtį, gausime $x = 0{,}0047$.

Pradines NO ir O_2 koncentracijas apskaičiuosime pagal jau įprastą lentelę.

Duomenys \ Reakcijos lygtis	$2NO$ +	O_2 ⇄	$2NO_2$
Pradinės koncentracijos, mol/l	**0,039**	**0,0117**	**0**
Sureagavo, mol/l	**–0,014**	**–0,007**	
Pasigamino, mol/l			**+0,014**
Galutinės (pusiausvirosios) koncentracijos, mol/l	0,025	0,0047	0,014

Pastaba. Atkreipkite dėmesį, kad pradėdami pildyti lentelę žinojome ne tik pusiausvirąsias koncentracijas, bet ir tai, kad pradiniame mišinyje nebuvo NO_2.

4 p a v y z d y s. Uždarame 5 l tūrio inde 300°C temperatūroje buvo kaitinama 0,100 molio PCl_5, kol nusistovėjo pusiausvyra.



$PCl_5(d) \rightleftarrows PCl_3(d) + Cl_2(d)$

Reakcijos pusiausvyros konstanta K = 0,16. Apskaičiuokite visų medžiagų koncentracijas pusiausvirajame mišinyje.

Sprendimas.

$$K = \frac{C_{PCl_3} \cdot C_{Cl_2}}{C_{PCl_5}} = 0{,}16$$

Pradinė PCl_5 koncentracija buvo $C = n/V$ = 0,100 mol/5 l = 0,0200 mol/l. Iš reakcijos lygties matome, kad suskilus 1 moliui PCl_5 susidaro po 1 molį PCl_3 ir Cl_2. Vadinasi, jeigu iki tol, kol nusistovėjo pusiausvyra, PCl_5 koncentracija sumažėjo x mol/l, tai PCl_3 ir Cl_2 koncentracijos padidėja po x mol/l. Kad būtų aiškiau, užpildykime jau įprastą lentelę.

Reakcijos lygtis / Duomenys	PCl_5	$\rightleftarrows$	O_2	+ $2NO_2$
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,0200		0	0
Sureagavo, mol/l	**–x**			
Pasigamino, mol/l			**+x**	**+x**
Galutinės (pusiausvirosios) koncentracijos, mol/l	**0,0200 – x**		**x**	**x**

Paskutinėje eilutėje nurodytos pusiausvirosios visų medžiagų koncentracijos, taikant vieną nežinomąjį x. Šios koncentracijos negali būti bet kokios. Jos turi atitikti pusiausvyros konstantos išraišką.

$$\frac{x \cdot x}{0{,}0200 - x} = 0{,}16$$

Gavome antrojo laipsnio (kvadratinę) lygtį, kurią mokėtės spręsti per matematikos pamokas.

$x^2 = 0{,}16 \cdot (0{,}0200 - x)$ $\qquad$ $x^2 + 0{,}16x - 0{,}0032 = 0$

Išsprendę kvadratinę lygtį, gauname du sprendinius.

$x_1 = 0{,}0180$ $\qquad$ $x_2 = -0{,}178$

Šiuo atveju neigiamas sprendinys neturi fizikinės prasmės, tad ieškomas koncentracijos pokytis yra 0,0180 mol/l. Įsistatę x vertę į lentelės paskutinę eilutę, rasime pusiausvirąsias koncentracijas.

C_{PCl_5} = 0,0200 – 0,0180 = 0,0020 mol/l

C_{PCl_3} = 0,0180 mol/l

C_{Cl_2} = 0,0180 mol/l

Užduotys

1. Labai aukštoje temperatūroje azotas gali reaguoti su deguonimi: $N_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2NO(d)$.

   1300°C temperatūroje pusiausvirajame mišinyje yra $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l N_2, $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/l O_2 ir $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l NO. Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą.
2. Apskaičiuokite pusiausvyros konstantą reakcijai $CO(d) + H_2O(d) \rightleftarrows H_2(d) + CO_2(d)$,

   jeigu žinoma, kad pradiniu momentu inde buvo tik dujos CO ir H_2O, kurių koncentracijos atitinkamai buvo 0,20 mol/l ir 0,60 mol/l. Nusistovėjus pusiausvyrai, H_2 dujų koncentracija buvo 0,10 mol/l.
3. Reakcijos $A(d) + B(d) \rightleftarrows P(d) + Q(d)$ pusiausvyros konstanta $K = 9$. Apskaičiuokite visų medžiagų pusiausvirąsias koncentracijas, jeigu pradiniu momentu inde buvo tik dujos A ir B, kurių koncentracijos buvo po 2 mol/l.

5*. Pusiausvyros konstanta ir reakcijų greičiai

Pusiausvyros konstanta rodo, kaip būtų susijusios reagentų ir produktų pusiausvirosios koncentracijos, jeigu nusistovėtų pusiausvyra, bet ji nerodo reakcijos greičio. Galime rasti daugybę reakcijų pavyzdžių, kai maždaug kambario temperatūroje pusiausvyros konstantos būna labai didelės, bet reakcijos produktų nepavyksta aptikti net po kelių dešimtmečių.

Vandenilis ir deguonis gali reaguoti, sudarydami vandenį.



$$2H_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2H_2O(s); \quad K = 2 \cdot 10^{87} \ (25°C)$$

Milžiniška pusiausvyros konstanta rodo, kad jungimosi reakcija galėtų vykti iki galo. Bet, laikydami vandenilio ir deguonies mišinį 25°C temperatūroje, reakcijos požymių nepastebėsime. Tik padegę vandenilio ir deguonies mišinį, išgirsime galingą sprogimą — tarp vandenilio ir deguonies įvyks jungimosi reakcija.

6. Pusiausvyros poslinkis: Le Šateljė principas

Sugretinkime du jau žinomus faktus: a) cheminių reakcijų greičiai priklauso nuo reagentų koncentracijų, temperatūros, katalizatorių; b) kai yra pusiausvyra, dvi priešingos reakcijos vyksta vienodais greičiais. Pakeitus bent vieną reakcijų greičiui įtakos turintį veiksnį, pusiausvyra gali sutrikti. Jeigu abiejų pusiausvyrą lemiančių reakcijų greičiai pasikeis vienodai, pusiausvyra išliks tokia, kokia buvusi. Bet jei reakcijų greičiai pasikeis nevienodai, pusiausvyra sutriks.

Pusiausvyros padėtis pasikeičia, jeigu dėl kokio nors poveikio nevienodai pakinta tiesioginės ir atvirkštinės reakcijų greičiai.

Jeigu dėl poveikio tiesioginė reakcija vyksta greičiau už atvirkštinę, produktai susidarys greičiau, negu sureaguos. Anksčiau ar vėliau reakcijų greičiai vėl susilygins, bet jau esant didesniems produktų (dešinės lygties pusės medžiagų) kiekiams, negu vos paveikus. Toks pusiausvirosios sistemos persitvarkymas vadinamas **pusiausvyros pasislinkimu į dešinę**.

Jei dėl poveikio greičiau vyks atvirkštinė reakcija, **pusiausvyra pasislinks į kairę**, t. y. santykinai padaugės kairės lygties pusės medžiagų.

Kaip pasislinks pusiausvyra, galima sužinoti taikant universalų principą, kurį suformulavo prancūzų chemikas Henris Le Šateljė (*Châtelier*). *Le Šateljė principą* galima suformuluoti keliais būdais.

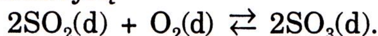
Kaip nors paveikta pusiausviroji sistema persitvarko taip, kad sumažintų poveikį.

Arba:

Pusiausviroji sistema priešinasi išorės poveikiams.

Koncentracijos pokytis

Panagrinėkime pusiausvyrą



$$2SO_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2SO_3(d).$$

Paprasčiausias būdas sutrikdyti pusiausvyrą — pakeisti kurios nors medžiagos koncentraciją. Tarkime, kad dar įdėjome SO_2.

Poveikis: padidinta SO_2 koncentracija.

Sistemos reakcija dėl poveikio: pagal Le Šateljė principą reaguojanti sistema turi persitvarkyti taip, kad nors kiek sumažėtų SO_2 koncentracija. Tai įmanoma pasiekti tik vienu būdu. Dalis reagentų (SO_2 ir O_2) turi virsti produktais SO_3.

Rezultatas: pusiausvyra pasislinks į dešinę (padidės SO_3 koncentracija).

Nors Le Šateljė principas gali būti taikomas visiškai nesidomint, kodėl persiskirsto koncentracijos, mūsų žinių visiškai pakanka priežastims išsiaiškinti. Tiesioginės reakcijos greitis priklauso nuo SO_2 ir O_2 koncentracijų; atvirkštinės reakcijos greitis priklauso nuo SO_3 koncentracijos. Padidinus SO_2 koncentraciją, pradiniu momentu pagreitėja tik tiesioginė reakcija. Pusiausvyra sutrinka. SO_2 ir O_2 eikvojasi greičiau, negu gaminasi, jų koncentracijos mažėja, ir tiesioginė reakcija pradeda lėtėti. Atvirkštinė reakcija, iš pradžių vykusi tokiu pat greičiu, kaip ir iki poveikio, netrukus pradeda greitėti dėl didėjančios SO_3 koncentracijos. Galiausiai greičiai vėl suvienodėja, bet jau esant didesnei SO_3 koncentracijai.

Visi galimi koncentracijų keitimo variantai nurodyti 23 lentelėje. Keičiantis pusiausvyros padėčiai, kai kinta koncentracijos, pusiausvyros konstantos vertė lieka tokia pat. Naujosios pusiausvirosios koncentracijos tinka tai pačiai pusiausvyros konstantai.

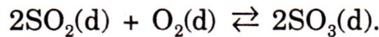
23 lentelė

Koncentracijos pokyčių įtaka pusiausvyros padėčiai

Poveikis	Pusiausvyros $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ poslinkis
Vieno iš reagentų (SO_2 arba O_2) koncentracijos didinimas	Į dešinę
Vieno iš reagentų (SO_2 arba O_2) koncentracijos mažinimas	Į kairę
Produkto (SO_3) koncentracijos didinimas	Į kairę
Produkto (SO_3) koncentracijos mažinimas	Į dešinę

Slėgio arba tūrio pokytis

Slėgio kitimai turi įtakos tik reakcijoms su dujomis. Slėgio didinimas (arba tūrio mažinimas) yra ne kas kita, kaip koncentracijos didinimas. Bet šį poveikį reikia nagrinėti atskirai todėl, kad dėl padidinto slėgio inde padidėja visų dujų (reagentų ir produktų) koncentracijos. Panagrinėkime reakciją



$$2SO_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2SO_3(d).$$

Dėl tiesioginės reakcijos $2SO_2(d) + O_2(d) \rightarrow 2SO_3(d)$ slėgis inde mažėja, nes mažėja dujų molekulių (iš 3 molekulių susidaro 2). Dėl atvirkštinės reakcijos



$$2SO_3(d) \rightarrow 2SO_2(d) + O_2(d)$$

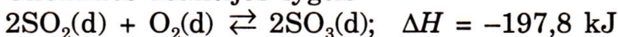
slėgis inde didėja, nes daugėja dujų molekulių (iš 2 molekulių susidaro 3). Pagal Le Šateljė principą padidinus slėgį inde, pusiausviroji sistema persitvarko taip, kad slėgis sumažėtų. Pusiausvyra pasislenka slėgį mažinančios reakcijos kryptimi. Mūsų atveju — į dešinę.

Didinant slėgį (mažinant tūrį), pusiausvyra pasislenka tos reakcijos kryptimi, dėl kurios mažėja dujų molekulių.
Mažinant slėgį (didinant tūrį), pusiausvyra pasislenka tos reakcijos kryptimi, dėl kurios daugėja dujų molekulių. Jeigu kairėje ir dešinėje lygties pusėse yra vienodai dujų molekulių, dėl slėgio (tūrio) pokyčių pusiausvyra lieka ta pati.

Tūrio ir slėgio pokyčiai nepakeičia pusiausvyros konstantos.

Temperatūros pokytis

Cheminės reakcijos lygtis



$2SO_2(d) + O_2(d) \rightleftarrows 2SO_3(d)$; $\Delta H = -197{,}8$ kJ

reiškia, kad tiesioginė reakcija yra egzoterminė ($\Delta H < 0$), o atvirkštinė reakcija yra endoterminė ($\Delta H > 0$). Pakėlus temperatūrą, sistema stengiasi sumažinti temperatūrą. Tai įmanoma pusiausvyrai pasislenkant endoterminės („šaldančios“) reakcijos kryptimi (24 lentelė).

Keliant temperatūrą, pusiausvyra slenkasi endoterminės ($\Delta H > 0$) reakcijos kryptimi.
Mažinant temperatūrą, pusiausvyra slenkasi egzoterminės ($\Delta H < 0$) reakcijos kryptimi.

24 lentelė

Temperatūros pokyčių įtaka pusiausvyros A + B ⇄ P padėčiai (A, B ir P — kokie nors cheminiai junginiai)

Reakcijos pobūdis	Temperatūrą keliant	Temperatūrą mažinant
A + B ⇄ P; $\Delta H < 0$	Į kairę	Į dešinę
A + B ⇄ P; $\Delta H > 0$	Į dešinę	Į kairę

Skirtingai nuo anksčiau nagrinėtų atvejų, dėl kintančios temperatūros keičiasi ir pusiausvyros konstanta.

Kylant temperatūrai, greitėja bet kuri reakcija. Pusiausvyra pasislenka dėl to, kad tiek pat pakėlus temperatūrą, endoterminė reakcija pagreitėja labiau nei egzoterminė.

Katalizatorių įtaka pusiausvyrai

Dėl katalizatoriaus vienodai pagreitėja ir tiesioginė, ir atvirkštinė reakcija, todėl pusiausvyros padėtis nepasikeičia. Naudojant katalizatorių, gali tik sutrumpėti laikas, per kurį nusistovės pusiausvirosios koncentracijos.

Užduotys

1. H_2(d) + Cl_2(d) ⇄ 2HCl(d); $\Delta H = -184{,}6$ kJ
   Į kurią pusę pasislinks pusiausvyra, jeigu:
   a) padidinsime H_2 koncentraciją;
   b) sumažinsime Cl_2 koncentraciją;
   c) padidinsime HCl koncentraciją;
   d) visą reaguojantį mišinį suslėgsime (sumažinsime tūrį);
   e) panaudosime katalizatorių;
   f) pakelsime temperatūrą?
2. $2NO_2$(d) ⇄ N_2O_4(d)
   Kaip pasikeis NO_2 ir N_2O_4 kiekiai, jeigu:
   a) sumažinsime reaguojančio mišinio slėgį (padidinsime indo tūrį);
   b) padidinsime slėgį;
   c) į reaguojantį mišinį įleisime helio dujų;
   d) į reaguojantį mišinį įdėsime katalizatorių?
3. Kurios iš nurodytų pusiausvirųjų sistemų pusiausvyros padėtį galima pakeisti suslegiant reaguojantį mišinį?
   a) 4HCl(d) + O_2(d) ⇄ $2H_2O$(d) + $2Cl_2$(d)
   b) Fe_2O_3(k) + $3H_2$(d) ⇄ 2Fe(k) + $3H_2O$(d)
   c) N_2(d) + O_2(d) ⇄ 2NO(d)
   d) N_2(d) + $3H_2$(d) ⇄ $2NH_3$(d)

7. Pramoninė amoniako sintezė

Kinetikos ir pusiausvyros dėsnius galima pritaikyti praktikoje. Bene vaizdžiausias to pavyzdys yra amoniako sintezė Haberio (*Haber*) būdu.

Azotas yra vienas iš gyvybės elementų. (Prisiminkite aminorūgštis ir iš jų sudarytus baltymus bei baltymų reikšmę organizmui.) Atmosferoje yra milžiniškos azoto atsargos. Bet jis yra labai inertiška medžiaga: nei augalai, nei gyvūnai oro azoto negali įsisavinti. Oro azotas gali sudaryti lengvai augalų įsisavinamus junginius, kai žaibuojant jungiasi su deguonimi arba yra veikiamas kai kurių mikroorganizmų. Amoniakas yra daug aktyvesnė medžiaga už azotą, lengvai perdirbama į kitus azoto junginius. Sukūrus ekonomišką būdą amoniakui sintetinti, jis naudojamas trąšų, įvairiausių dažų, sintetinių pluoštų, sprogmenų gamybai.

Amoniako sintezės reakcija yra grįžtamoji.



$$N_2(d) + 3H_2(d) \rightleftarrows 2NH_3(d); \quad \Delta H = -92{,}22 \text{ kJ}$$

$$K_C = \frac{C^2_{NH_3}}{C_{N_2} \cdot C^2_{H_2}} = 3{,}6 \cdot 10^8 \ (25^\circ C)$$

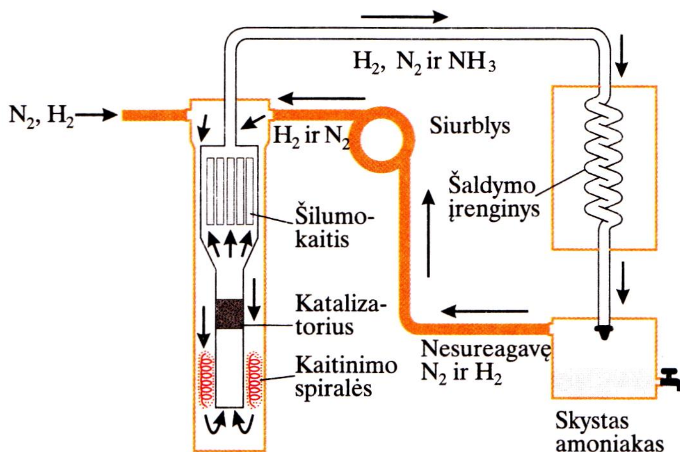
Didelė pusiausvyros konstanta rodo, kad pusiausvirajame mišinyje 25°C temperatūroje dominuoja amoniakas. Deja, tokioje temperatūroje dėl reakcijų lėtumo, kad nusistovėtų pusiausvyra, tektų laukti be galo ilgai. Aukštesnėje temperatūroje reakcijos pagreitėja, bet pusiausvyra pasislenka į kairę, t. y. į skilimo pusę. Todėl parenkama tokia temperatūra, kad reakcijų greičiai būtų ganėtinai dideli, o pusiausvyra nebūtų labai stipriai pasislinkusi į kairę. Pramoniniuose amoniako sintezės įrenginiuose temperatūra būna apie 450°C.

Azotui jungiantis su vandeniliu, mažėja dujinių medžiagų molekulių, todėl pusiausvyrai turi įtakos slėgis. Jo didinimas yra naudingas amoniako sintezei. Pramoniniuose reaktoriuose jai taikomi nuo 200 iki 1000 atm slėgiai.

Reakcijos greitinamos katalizatoriais, sudarytais iš smulkios geležies ir kai kurių metalų oksidų. Nors katalizatorius nepakeičia pusiausvyros padėties (vienodai pagreitėja ir jungimosi bei skilimo reakcijos), bet jį naudoti ekonomiška. Juo sutrumpinamas laikas, per kurį nusistovi pusiausvyra.

Atšaldytas amoniakas lengvai skystėja. Skystėjimo temperatūra apie –33°C. Tuomet iš reakcijos mišinio galima išskirti susidariusį amoniaką, o nesureagavę vandenilis ir azotas vėl grąžinami į reaktorių su katalizatoriumi. Išskiriant jau susidariusį amoniaką, reaktoriuje nuolat palaikoma žema amoniako koncentracija, t. y. šalinant produktą, pusiausvyra slenkasi į dešinę ir didėja išeiga.

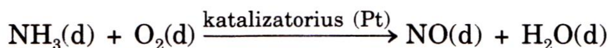
Amoniako sintezės schema parodyta 55 paveiksle.



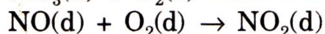
55 pav. Pramoninė amoniako sintezė

Užduotys

1. Amoniakas naudojamas azoto rūgščiai gaminti. Jos gamybą galima užrašyti tokiomis cheminių reakcijų lygtimis.



$$NH_3(d) + O_2(d) \xrightarrow{\text{katalizatorius (Pt)}} NO(d) + H_2O(d)$$



$$NO(d) + O_2(d) \rightarrow NO_2(d)$$



$$NO_2(d) + O_2(d) + H_2O(s) \rightarrow HNO_3(aq)$$

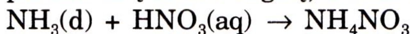
Išlyginkite visas reakcijų lygtis ir apskaičiuokite:

a) kiek kilogramų grynos azoto rūgšties galima pagaminti iš 49 kg amoniako;

b) kiek kilogramų 60% azoto rūgšties tirpalo galima pagaminti iš 49 kg amoniako;

c) kiek kilogramų 60% azoto rūgšties tirpalo galima pagaminti iš 49 kg amoniako, jei gamybos nuostoliai kiekvienoje nurodytoje stadijoje sudaro 5%.

2. Viena iš geriausių azoto trąšų yra amonio nitratas NH_4NO_3, paprastai vadinamas amonio salietra. Kiek kilogramų amonio salietros galima pagaminti iš 70 kg amoniako? Atkreipkite dėmesį, kad dalis amoniako turi būti perdirbta į azoto rūgštį, o kita dalis panaudota jai neutralizuoti.



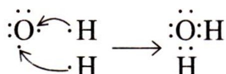
$$NH_3(d) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3$$

1. Vanduo

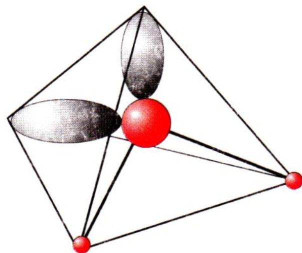
Pats svarbiausias tirpiklis Žemėje — vanduo. Jo yra ne tik aplink mus, bet ir mumyse. Visi gyvybiniai procesai ląstelėse vyksta vandeniniuose tirpaluose. Šiame skyriuje nagrinėsime pusiausviruosius reiškinius vandeniniuose tirpaluose. Dar IX klasėje nagrinėjote, kad vandens savybės skiriasi nuo jam giminingų junginių. Vandeniui būdinga labai didelė šiluminė talpa, didelė dielektrinė skvarba. Jame tirpsta labai daug cheminių medžiagų. Vandens virimo ir lydymosi temperatūros yra neįprastai aukštos. Didžiausias vandens tankis yra +4°C temperatūroje. Tiek žemesnėje, tiek ir aukštesnėje nei +4°C temperatūroje vandens tankis mažesnis. Kieto vandens (ledo) tankis mažesnis už skysto vandens tankį, todėl žiemą ledas būna vandens telkinių paviršiuje. Šias ir kitas vandens savybes lemia vandens molekulės sandara. Deguonies atomas turi 6 valentinius elektronus: dvi laisvąsias elektronų poras ir du poruotus elektronus.



Kaip susidaro ryšiai vandens molekulėje, galima pavaizduoti schemiškai.



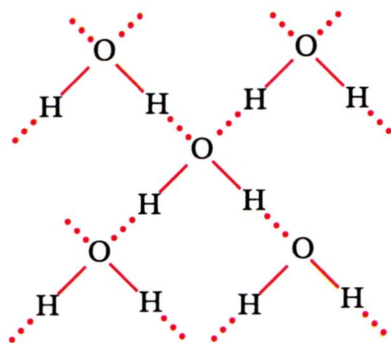
Keturios deguonies valentinių elektronų poros (dvi bendros su vandeniliu ir dvi laisvos) išsidėsto erdvėje taip, kad būtų kuo toliau viena nuo kitos, — sudaro tetraedrą. Deguonies atomo vandenyje, kaip ir anglies atomo metane, hibridizacija yra sp^3. Erdvinė vandens molekulės sandara pavaizduota 56 paveiksle.



56 pav. Vandens molekulės erdvinė sandara

Orbitalės su laisvosiomis elektronų poromis pavaizduotos pilkais ovalais. Kampas tarp jungčių yra 104,5°, t. y. šiek tiek mažesnis nei taisyklingo tetraedro (pavyzdžiui, 109° CH_4).

Dėl labai didelio deguonies atomo elektrinio neigiamumo ir jau anksčiau aptarto vandenilio išskirtinumo tarp vandenilio atomo vienoje vandens molekulėje ir deguonies atomo laisvųjų elektronų porų kitoje vandens molekulėje susidaro vandenilinis ryšys, kuris pagal savo prigimtį yra kovalentinio ryšio atmaina. Skirtumas tik tas, kad vandenilinis ryšys yra apie

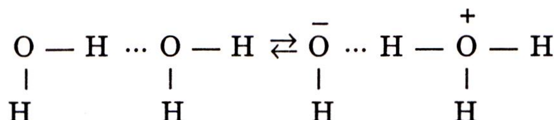


57 pav. Vandens molekulės vandeniliniais ryšiais jungiasi molekulių grupėmis

Kadangi susidaro tokios didelės grupės, vandens lydymosi ir virimo temperatūros yra daug aukštesnės, nei galima būtų prognozuoti remiantis vandeniui giminingų junginių savybėmis.

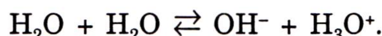
10—20 kartų silpnesnis už įprastinį kovalentinį ryšį. Deguonies atomas, turėdamas dvi laisvąsias elektronų poras, gali sudaryti du vandenilinius ryšius. Skystą vandenį sudaro ne pavienės H_2O molekulės, o H_2O molekulių grupės (57 pav.). Kuo žemesnė temperatūra, tuo didesnės vandens molekulių grupės susidaro. Kristalizuojantis vandeniui, susidaro tvarkinga struktūra — ledas. Dauguma anomalių vandens savybių yra susijusios kaip tik su vandeniliniais ryšiais.

Kadangi įprastinis kovalentinis ryšys tarp O ir H atomų vienoje vandens molekulėje bei vandenilinis ryšys tarp O ir H atomų gretimose vandens molekulėse yra giminingi, kovalentinis ryšys gali tapti vandeniliniu, o vandenilinis — kovalentiniu.



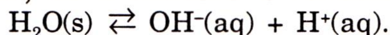
$$\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}} - H \cdots \underset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}} - H \rightleftarrows \underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\overset{-}{O}}} \cdots H - \underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\overset{+}{O}}} - H$$

Jeigu ryšys, judant molekulėms, nutrūksta, susidaro hidroksido ir oksonio jonai:



$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+.$$

Toks hidroksido (OH^-) ir oksonio (H_3O^+) jonų susidarymas iš vandens molekulių vadinamas **vandens autojonizacija**. Iš tikrųjų sąveikauja ne dvi vandens molekulės, o visa molekulių grupė. Susidarančių jonų sudėtis irgi nėra tokia, kaip pavaizduota aukščiau. Kiekvienas susidaręs jonas vandeniliniais ryšiais susijęs su vandens molekulėmis. Pats paprasčiausias būdas pažymėti jonams, kurie susidaro iš vandens molekulių, yra toks:



$$H_2O(s) \rightleftarrows OH^-(aq) + H^+(aq).$$

Bet sutrumpinti žymėjimai $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ iš tikrųjų reiškia sudėtingesnius darinius, pavyzdžiui, $H^+(aq)$ vaizduoja H_3O^+ arba $H_9O_4^+$ jonus, o $OH^-(aq)$ vaizduoja $H_7O_4^-$ joną.

Vandenyje jonizuojasi tik nedidelė vandens molekulių dalis. $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ jonų molinės koncentracijos 25°C temperatūros vandenyje yra po

$1{,}0 \cdot 10^{-7}$mol/l. Vandens jonizacija yra grįžtamasis procesas, kurį kiekybiškai nusako pusiausvyros konstanta.

$$K = \frac{C(H^+) \cdot C(HO^-)}{C(H_2O)}$$

Kadangi vandens koncentracija gryname vandenyje ir praskiestuose jo tirpaluose yra pastovus dydis, vandens jonizacijos pusiausvyros konstanta gali būti parašyta taip:

$$K_w = K \cdot C(H_2O) = C(H^+) \cdot C(OH^-).$$

Nauja konstanta K_w vadinama **vandens jonine sandauga**. 25°C temperatūroje:

$$K_w = C(H^+) \cdot C(OH^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-7} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}.$$

Jeigu dydis K_w išliktų pastovus tik gryname vandenyje, nevertėtų apie jį kalbėti. Bet vandens joninė sandauga galioja ir tirpalams. Jeigu vandenyje tirpinsime rūgštį, tai tirpale padidės H^+(aq) jonų koncentracija ir sumažės OH^-(aq) jonų koncentracija. Koncentracijos pakinta taip, kad sandauga $C(H^+) \cdot C(OH^-)$ vis tiek lieka lygi $1{,}0 \cdot 10^{-14}$.

1 p a v y z d y s. Tirpale H^+(aq) jonų koncentracija yra $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Apskaičiuokite to tirpalo OH^-(aq) jonų koncentraciją.

Duota: $C(H^+(aq)) = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$mol/l.

Rasti: $C(OH^-(aq))$.

Sprendimas.

$K_w = C(H^+) \cdot C(OH^-)$

$C(OH^-) = K_w / C(H^+(aq)) = 1{,}0 \cdot 10^{-14} / 1{,}0 \cdot 10^{-3} = 1{,}0 \cdot 10^{-11}$ mol/l

Atsakymas: $C(OH^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-11}$ mol/l.

Užduotys

1. Apskaičiuokite H^+(aq) jonų koncentraciją, jeigu OH^- koncentracija tirpale yra: a) $1{,}0 \cdot 10^{-5}$; b) $2{,}5 \cdot 10^{-4}$; c) $7{,}2 \cdot 10^{-12}$.
2. Kiekvienu atveju nurodykite, kurio tirpalo H^+(aq) jonų koncentracija didesnė:

   a) $C(H^+) = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$ ar $C(H^+) = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$;

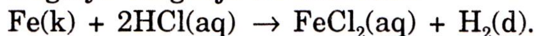
   b) $C(H^+) = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ ar $C(H^+) = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$;

   c) $C(H^+) = 2{,}4 \cdot 10^{-11}$ ar $C(H^+) = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$.
3. Vandens autojonizacija yra endoterminis procesas, todėl keliant temperatūrą pusiausvyra slenkasi į dešinę, t. y. jonų koncentracijos gryname vandenyje didėja. 45°C temperatūroje vandens joninė sandauga $K_w = 4{,}0 \cdot 10^{-14}$. Apskaičiuokite gryno 45°C temperatūros tirpalo H^+(aq) ir OH^-(aq) jonų koncentracijas.

2. Vandeniniai rūgščių tirpalai

Viena iš svarbiausių cheminių junginių klasių yra **rūgštys**. Jau pats pavadinimas rodo vieną bendrą jų savybę — rūgštų tirpalų skonį. Skonis, žinoma, nėra svarbiausioji rūgščių savybė. Išvardysime svarbiausias rūgščių savybes.

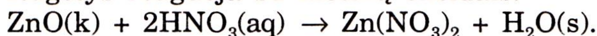
1. Rūgštys reaguoja su metalais.



$Fe(k) + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(d)$.

Tokia oksidacijos-redukcijos reakcija vyksta, nes Fe metalų įtampų eilėje yra prieš vandenilį.

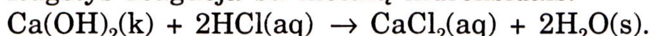
2. Rūgštys reaguoja su metalų oksidais:



$ZnO(k) + 2HNO_3(aq) \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O(s)$.

Tai mainų reakcija. Vyksta todėl, kad susidaro silpnasis elektrolitas — vanduo.

3. Rūgštys reaguoja su metalų hidroksidais.

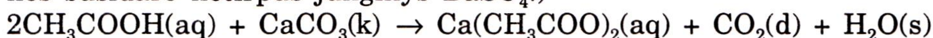


$Ca(OH)_2(k) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + 2H_2O(s)$.

Tai irgi mainų reakcija. Vyksta todėl, kad susidaro silpnasis elektrolitas — vanduo.

4. Dažnai rūgštys gali reaguoti su druskomis (jeigu susidaro netirpios druskos, dujos arba silpnesnės rūgštys už reagavusią rūgštį).

$H_2SO_4(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow BaSO_4(k) + 2HCl(aq)$ (Mainų reakcija vyksta, nes susidaro netirpus junginys $BaSO_4$.)



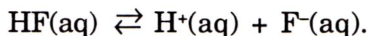
$2CH_3COOH(aq) + CaCO_3(k) \rightarrow Ca(CH_3COO)_2(aq) + CO_2(d) + H_2O(s)$

(Mainų reakcija vyksta, nes susidaro nepatvari silpnoji anglies rūgštis, skylanti į CO_2 dujas ir vandenį.)

$CH_3COONa(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + CH_3COOH(aq)$ (Mainų reakcija vyksta, nes susidaro silpnoji acto rūgštis CH_3COOH.)

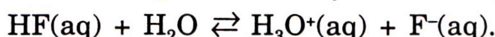
5. Rūgštys keičia indikatorių spalvą (metiloranžinį nudažo oranžine spalva, lakmusą — raudonai).

Kodėl rūgštimis vadinamos medžiagos turi tiek daug bendrų savybių? Tai lemia jų tirpaluose esantys $H^+(aq)$ jonai. Tirpinamos rūgšties ir vandens molekulės sąveikauja, o tada susidaro $H^+(aq)$ katijonai ir rūgšties liekanos — anijonai. Šis jonų susidarymo iš molekulių procesas vadinamas **jonizacija**. Paprasčiausias būdas rūgščių jonizacijai pavaizduoti yra toks:



$$HF(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + F^-(aq).$$

Tik reikėtų nepamiršti, kad simbolis aq rodo, jog jonizacijos procese dalyvauja vanduo. Prireikus galima užrašyti detalesnę jonizacijos lygtį.



$$HF(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + F^-(aq).$$

Grįžtamuosius procesus kiekybiškai apibūdina pusiausvyros konstanta.

$$K = \frac{C(H_3O^+)\cdot C(F^-)}{C(HF)\cdot C(H_2O)}$$

Praskiestuose tirpaluose vandens koncentraciją galima laikyti pastoviu dydžiu ir prijungti prie konstantos K. Taip gaunama **rūgšties jonizacijos konstantos K_r** formulė.

$$K_r = K \cdot C(H_2O) = \frac{C(H_3O^+) \cdot C(F^-)}{C(HF)} \text{ arba paprasčiau } K_r = \frac{C(H^+) \cdot C(F^-)}{C(HF)}.$$

Kuo stipresnė rūgštis, tuo **labiau** ji jonizuojasi, t. y. tuo didesnė dalis rūgšties molekulių virsta jonais. Rūgšties stiprumą išreiškia rūgšties jonizacijos konstanta K_r. Kuo ši konstanta didesnė, tuo rūgštis stipresnė. Stipriosiomis rūgštimis laikomos tokios, kurių jonizacijos konstantos daug didesnės už 1. Silpnųjų rūgščių jonizacijos konstantos gerokai mažesnės už 1. Svarbiausių rūgščių jonizacijos konstantas rasite vadovėlio pabaigoje (žr. priedą).

P a v y z d y s. Chloras sudaro keletą rūgščių, kurių jonizacijos konstantos yra: $K_r(HCl) \gg 1$; $K_r(HClO) = 2,9 \cdot 10^{-8}$; $K_r(HClO_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_r(HClO_3) \gg 1$; $K_r(HClO_4) \gg 1$. Kurios iš šių rūgščių yra silpnosios? Kuri iš šių rūgščių yra pati silpniausia?

Sprendimas. Silpnųjų rūgščių jonizacijos konstanta mažesnė už 1. Mūsų atveju tai HClO ir $HClO_2$. Pati silpniausia yra HClO, nes jos jonizacijos konstanta mažiausia.

Baigdami galime apibendrinti.

1. Rūgštimis vadinamos medžiagos, kurios tirpdamos vandenyje sudaro $H^+(aq)$ (arba $H_3O^+(aq)$ jonus).
2. Rūgšties stiprumą kiekybiškai rodo rūgšties jonizacijos konstanta K_r. Kuo ši konstanta didesnė, tuo rūgštis stipresnė.

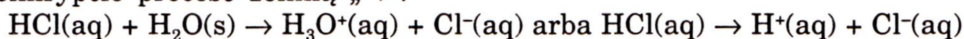
Užduotys

1. Parašykite bendrąsias, jonines ir sutrumpintas jonines reakcijų lygtis, rodančias šiuos kitimus:
   $CaCl_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2$.
2. Parašykite nurodytų rūgščių jonizacijos reakcijų lygtis ir jonizacijos konstantos formules: CH_3COOH; HCOOH (skruzdžių rūgštis); HClO.
3. Tekste nurodytos svarbiausios rūgščių cheminės savybės. Parašykite po dvi reakcijų lygtis, iliustruojančias nurodytąsias savybes (reakcijų lygčių su indikatoriais rašyti nereikia).

3. Vandenilio jonų rodiklis

Gryname 25°C temperatūros vandenyje yra po $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ jonų. Šių jonų koncentracijos priklauso viena nuo kitos. Jas galima užrašyti formule, kurią pavadinome vandens jonine sandauga: $\boldsymbol{K_w = C(H^+) \cdot C(OH^-)}$. Tirpinant vandenyje rūgštis, $H^+(aq)$ jonų koncentracija didėja, o $OH^-(aq)$ jonų koncentracija mažėja. Sandauga K_w lieka nepakitusi.

Stipriosios rūgštys, pavyzdžiui, HCl(aq), tirpaluose visiškai jonizuojasi. Tai reiškia, kad tirpale HCl molekulių nelieka. Todėl, rašydami stipriųjų rūgščių jonizacijos lygtį, vietoj grįžtamumo ženklo „$\rightleftarrows$“ galime naudoti vienkrypčio proceso ženklą „$\rightarrow$“.



$HCl(aq) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ arba $HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

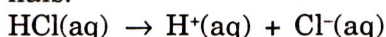
Jeigu ištirpintume 1 molį HCl(d), tai dėl jonizacijos tirpale atsirastų po 1 molį $H^+(aq)$ ir $Cl^-(aq)$ jonų.

1 p a v y z d y s. Apskaičiuokite koncentracijas visų jonų, esančių 0,1 mol/l druskos rūgšties tirpale.

Duota: $C(HCl) = 0{,}1$ mol/l.

Rasti: visų tirpalo jonų koncentracijas.

Sprendimas. Druskos rūgšties koncentracija 0,1 mol/l nurodyta neatsižvelgiant į tirpale vykstančius procesus. Kadangi druskos rūgštis yra stiprioji rūgštis, visos tirpalo HCl molekulės yra virtusios jonais.



$HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

Vietoj 0,1 mol/l HCl molekulių susidarė po 0,1 mol/l $H^+(aq)$ ir $Cl^-(aq)$ jonų.

Jau minėjome, kad vandens joninė sandauga išlieka net ir tirpaluose. Todėl druskos rūgšties tirpale yra tam tikras kiekis $OH^-(aq)$ jonų.

$K_w = C(H^+) \cdot C(OH^-) = 0{,}1 \cdot C(OH^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$

$$C(OH^-) = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{0{,}1} = 1{,}0 \cdot 10^{-13}\ \text{mol/l}$$

Atsakymas: 0,1 mol/l druskos rūgšties tirpale yra 0,1 mol/l $H^+(aq)$ jonų, 0,1 mol/l $Cl^-(aq)$ jonų ir $1{,}0 \cdot 10^{-13}$ mol/l OH^- jonų. (Atkreipkite dėmesį, kad bet kuriame vandeniniame tirpale yra $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ jonų. Rūgštiniuose tirpaluose $C(H^+) > C(OH^-)$, baziniuose tirpaluose $C(H^+) < C(OH^-)$.)

Daugelis gamybinių ir biologinių procesų labai priklauso nuo to, kokios yra tirpalų jonų $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ koncentracijos. Gyvuosiuose organizmuose veikia sudėtingi $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ jonų koncentracijų reguliavimo mechanizmai. Vienokios šių jonų koncentracijos turi būti, pavyzdžiui, kraujyje, kitokios skrandžio sultyse ir pan. Smarkiai pakitus dirvožemio $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ jonų koncentracijoms, augalai pradeda skursti, mažėja derlius. Dėl šių priežasčių nagrinėjamų jonų koncentracijos domina ne tik chemikus, bet ir gydytojus, technologus, agronomus ir t. t. Žmogui, neįpratusiam prie molinės koncentracijos sąvokos, prie laipsniu pakeltų skaičių reiškimo būdo, teiginys „dirvožemio vandenilio jonų koncentracija yra lygi $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol/l“ nelabai suprantamas. Šio amžiaus pradžioje buvo pasiūlyta vartoti ne H^+ jonų koncentracijos sąvoką, o jos neigiamo dešimtainio logaritmo, kuris sutrumpintai žymimas **pH**. Pavyzdžiui:

$$pH = -\lg C(H^+) = -\lg 1{,}0 \cdot 10^{-6} = -(-6) = 6.$$

Todėl ilgoką teiginį „dirvožemio vandenilio jonų koncentracija yra lygi $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol/l“ galime pakeisti trumpesniu sakiniu: „dirvožemio pH = 6“. Taip nurodyta informacija bus suprantama agronomui, turinčiam nuspręsti, kokias žemės ūkio kultūras galima auginti tam tikrame žemės sklype.

Dydis pH vadinamas **vandenilio jonų rodikliu**. Jis apibrėžiamas formule:

$$pH = -\lg C(H^+).$$

Trumpai prisiminkime matematiką. Skaičiaus a dešimtainiu logaritmu vadinamas laipsnis x, kuriuo reikia pakelti 10, kad gautume skaičių a. Yra tokios lygybės:

$$\lg a = x; \quad 10^x = a.$$

Lengviausia logaritmuoti skaičius, kaip $1 \cdot 10^2$; $1 \cdot 10^{-3}$, t. y. tokius, kurie gali būti išreikšti vieneto ir 10^n sandauga:

$$\lg 1 \cdot 10^2 = 2; \quad \lg 1 \cdot 10^{-3} = -3.$$

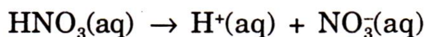
Kitokius skaičius patogiausia logaritmuoti skaičiuotuvu. Pavyzdžiui, $\lg 2{,}35 \cdot 10^{-4}$ randamas atlikus operacijas tokia tvarka: (2) (.) (3) (5) (exp) (+/–) (4) (log); arba paprasčiausiai įvedamas skaičius 0,000235 ir atliekama funkcija (log). Nesupainiokite klavišų „log“ ir „ln“. Logaritmo, žymimo ln, mums nereikia.

2 p a v y z d y s. Apskaičiuokite 0,025 mol/l koncentracijos HNO_3 tirpalo vandenilio jonų rodiklį.

Duota: $C = 0{,}025$ mol/l.

Rasti: pH.

Sprendimas. Azoto rūgštis yra stiprioji. Vadinasi, ji visiškai jonizuota.



$HNO_3(aq) \rightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$

Jonizuojantis 1 moliui rūgšties, susidaro po 1 molį $H^+(aq)$ ir NO_3^- (aq) jonų. Vadinasi, vandenilio jonų koncentracija sutaps su pradine rūgšties koncentracija ir bus lygi 0,025 mol/l.

$pH = -\lg C(H^+) = -\lg 0{,}025 = 1{,}6$

Atsakymas: vandenilio jonų rodiklis pH = 1,6.

Sprendžiant uždavinius, gali tekti ieškoti vandenilio jonų koncentracijos, kai duotas pH. Remdamiesi rodiklio pH apibrėžimu ir anksčiau pateikta matematikos nuoroda, galime sudaryti tokią formulę:

$$C(H^+) = 10^{-pH}.$$

Lengviausia apskaičiuoti vandenilio jonų koncentraciją, jeigu pH yra sveikasis skaičius. Pavyzdžiui, jei tirpalo pH = 2, tai $C(H^+) = 1 \cdot 10^{-2}$. Jeigu vandenilio jonų rodiklis yra trupmeninis, reikia naudotis skaičiuotuvu. Pavyzdžiui, pH = 3,5; $C(H^+) = 10^{-3,5}$. Norėdami atlikti tokią operaciją, skaičiuotuvu surinkite –3,5, o paskui atlikite veiksmą 10^x, kuris paprastai būna padaromas paspaudus tą patį klavišą kaip ir logaritmavimui, tik prieš tai įjungus antrosios funkcijos klavišą (2ndF).

3 pavyzdys. Vandenilio jodido rūgšties HI(aq) tirpalo pH yra 4,5. Apskaičiuokite šio tirpalo vandenilio jonų koncentraciją.

Duota: pH = 4,5.

Rasti: $C(H^+)$.

Sprendimas. Pritaikome formulę:
$C(H^+) = 10^{-pH} = 10^{-4,5} = 3,16 \cdot 10^{-5}$.

Atsakymas: vandenilio jonų koncentracija lygi $3,16 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Užduotys

1. Apskaičiuokite 0,015 mol/l koncentracijos druskos rūgšties tirpalo pH.
2. Apskaičiuokite druskos rūgšties tirpalo, kurio pH = 2,5, molinę koncentraciją.
3. Vieno tirpalo pH = 4, kito pH = 5. Kuriame iš šių tirpalų:
   a) didesnė vandenilio jonų koncentracija;
   b) didesnė hidroksido jonų koncentracija?

4. pH skalė

Neutralaus tirpalo $C(H^+) = C(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7}$. Tokio tirpalo vandenilio jonų rodiklis pH = 7. Rūgštinių tirpalų pH < 7. Bazinių tirpalų pH > 7. Detaliau šiuos ryšius apibūdina 25 lentelės duomenys.

25 lentelė

Vandenilio ir hidroksido jonų koncentracijų bei vandenilio jonų rodiklio ryšys

$C(H^+)$, mol/l	pH	$C(OH^-)$, mol/l	
10^{-15}	15	10^{1}	↑
10^{-14}	14	1	
10^{-13}	13	10^{-1}	
10^{-12}	12	10^{-2}	Bazingumas didėja
10^{-11}	11	10^{-3}	
10^{-10}	10	10^{-4}	
10^{-9}	9	10^{-5}	
10^{-8}	8	10^{-6}	
10^{-7}	7	10^{-7}	Neutralus tirpalas
10^{-6}	6	10^{-8}	
10^{-5}	5	10^{-9}	
10^{-4}	4	10^{-10}	
10^{-3}	3	10^{-11}	Rūgštingumas didėja
10^{-2}	2	10^{-12}	
10^{-1}	1	10^{-13}	
1	0	10^{-14}	
10^{1}	–1	10^{-15}	↓

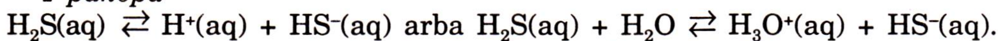
Užduotys

1. Norint apytiksliai įvertinti vandenilio jonų rodiklį, naudojami universaliojo indikatoriaus popierėliai. Jie yra impregnuoti įvairių indikatorių mišiniu. Prie universaliojo indikatoriaus pridedama etaloninė spalvų skalė. Popierėlį reikia sudrėkinti tiriamu tirpalu ir jo spalvą palyginti su etalonine spalvų skale. Pagal panašiausią spalvą įvertinamas tiriamojo tirpalo pH. Jeigu mokykloje turite universaliojo indikatoriaus popierėlių, išmatuokite įvairių buitinių tirpalų pH (pavyzdžiui, vandentiekio vandens, virtuvinio acto, agurkų marinato, skalbimo miltelių tirpalo, muilo tirpalo). Užrašykite savo stebėjimus į sąsiuvinį.
2. Žmogaus kraujyje veikia sudėtinga H^+ jonų koncentracijos reguliavimo sistema, sauganti, kad kraujo pH nenukryptų nuo normos. Žmogaus kraujo plazmos pH yra apie 7,4. Apskaičiuokite vandenilio jonų molinę koncentraciją žmogaus kraujo plazmoje.
3. Žmogaus skrandžio sulčių pH yra 1,6—3,0. Apskaičiuokite, kokį vandenilio jonų koncentracijų intervalą tai atitinka.

5. Pakopinė rūgščių jonizacija

Rūgštys, turinčios savo molekulėse daugiau kaip vieną H atomą, jonizuojasi pakopomis. Pavyzdžiui, galimos dvi silpnosios rūgšties H_2S jonizuotos pakopos.

I pakopa


$H_2S(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + HS^-(aq)$ arba $H_2S(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$.

Pirmosios pakopos jonizacijos konstanta $K_{r1} = 1 \cdot 10^{-7}$.

II pakopa

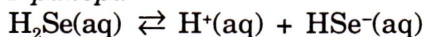

$HS^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + S^{2-}(aq)$ arba $HS^-(aq)\ H_2O \rightleftarrows H_3O(aq) + S^{2-}(aq)$.

Antrosios pakopos jonizacijos konstanta $K_{r2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$. Atkreipkite dėmesį, kad ji daug mažesnė už K_{r1}. Tai reiškia, kad pirmosios jonizacijos pakopos produktų (HS^- ir H^+ jonų) yra gerokai daugiau, nei antrosios jonizacijos pakopos produkto S^{2-}. Toks dėsningumas galioja visoms keliomis pakopomis besijonizuojančioms rūgštims.

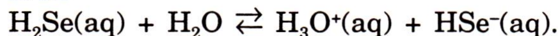
1 p a v y z d y s. Vandenilio selenido H_2Se jonizacijos konstantos $K_{r1} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$, $K_{r2} = 1 \cdot 10^{-11}$. Parašykite H_2Se pakopinės jonizacijos vandenyje lygtis. Atsižvelgdami į jonizacijos konstantas, nuspręskite, kurių jonų — HSe^- ar Se^{2-} — koncentracija tirpaluose turėtų būti didesnė.

Sprendimas.

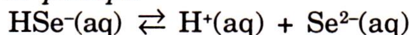
I pakopa


$H_2Se(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + HSe^-(aq)$

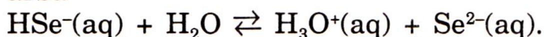
arba


$H_2Se(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HSe^-(aq)$.

II pakopa

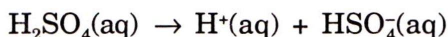

$HSe^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + Se^{2-}(aq)$

arba


$HSe^-(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + Se^{2-}(aq)$.

Kadangi abi jonizacijos konstantos yra daug kartų mažesnės už 1, abi pusiausvyros yra pasislinkusios į kairę. Tik nedidelė dalis H_2Se jonizuojasi pagal pirmąją pakopą. Pagal antrąją pakopą jonizuojasi tik nedidelė dalis pirmosios pakopos produktų. Todėl $Se^{2-}(aq)$ jonų koncentracija bus gerokai mažesnė už $HSe^-(aq)$ jonų koncentraciją. **Atsakymas:** HSe^- jonų koncentracija bus didesnė už Se^{2-} jonų koncentraciją.

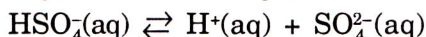
Sieros rūgštis priskiriama stipriosioms rūgštims. Dabar, mokėdami kiekybiškai įvertinti rūgščių stiprumą, galime smulkiau aptarti sieros rūgšties polinkį jonizuotis. Pirmoji sieros rūgšties jonizacijos konstanta K_{r1} yra labai didelė, todėl pirmąją pakopą galima pavaizduoti be grįžtamumo ženklo.


$$H_2SO_4(aq) \rightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

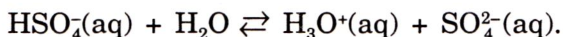
arba


$$H_2SO_4(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq).$$

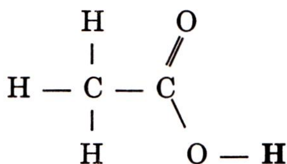
Antroji jonizacijos konstanta $K_{r2} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ yra mažesnė už 1, tad antroji sieros rūgšties jonizacijos pakopa yra grįžtamoji, o sieros rūgšties tirpale dominuoja HSO_4^- jonai, o ne SO_4^{2-} jonai.


$$HSO_4^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

arba


$$HSO_4^-(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq).$$

Baigdami norėtume priminti, kad ne kiekvienas vandenilio atomas, esantis junginyje, gali dalyvauti jonizacijos procese. Pavyzdžiui, acto rūgšties molekulėje yra 4 vandenilio atomai, bet tik vienas iš jų jonizuojasi. Todėl acto rūgšties formulėje vienas vandenilio atomas išskiriamas iš kitų: CH_3COOH. Kokia tvarka jungiasi atomai, galima pavaizduoti struktūrine acto rūgšties formule.



(paryškintas jonizacijoje dalyvaujantis H atomas). Acto rūgštis, nors joje yra keturi vandenilio atomai, jonizuojasi tik viena pakopa.

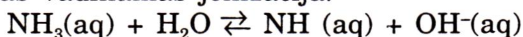

$$CH_3COOH(aq) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

Užduotys

1. Parašykite fosforo rūgšties H_3PO_4 pakopinės jonizacijos lygtis. Kokių jonų yra fosforo rūgšties tirpale?
1. Parašykite arseno rūgšties H_3AsO_4 pakopinės jonizacijos lygtis.

6. Rūgščių priešingybė — bazės

Kita labai svarbi cheminių junginių grupė — bazės. Kadangi rūgštys ir bazės reaguoja vienos su kitomis, bazes galima laikyti rūgščių priešingybe. Bazių savybių bendrumą lemia tai, kad jų tirpaluose yra didesnė nei gryname vandenyje $OH^-(aq)$ jonų koncentracija. (Jei tirpale dominuoja $H^+(aq)$ jonai, tai — rūgšties požymis, jei $OH^-(aq)$ jonai — bazės požymis.) Vienos iš svarbiausių bazių yra metalų hidroksidai, pavyzdžiui, KOH (tirpi bazė, dar vadinama šarmu), $Fe(OH)_3$ (netirpi bazė). Bazėmis būna ne vien metalų hidroksidai. Pavyzdžiui, amoniakas $NH_3(d)$ yra tirpi silpnoji bazė. Amoniako dujos labai gerai tirpsta vandenyje. Tarp ištirpusio amoniako molekulių ir vandens molekulių vyksta grįžtamoji reakcija, susidaro NH_4^+ ir OH^- jonai. Kaip ir kalbant apie rūgštis, čia jonų susidarymo iš molekulių procesas vadinamas jonizacija.



$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftarrows NH\ (aq) + OH^-(aq)$$

Amoniako jonizacija — grįžtamasis procesas. Pusiausvirąją būseną nusako pusiausvyros konstanta.

$$K = \frac{C(NH_4^+) \cdot C(OH^-)}{C(NH_3) \cdot C(H_2O)}$$

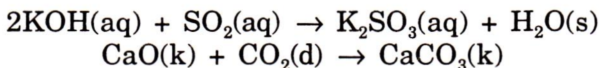
Atsižvelgiant į tai, kad praskiestuose tirpaluose vandens molinę koncentraciją galima laikyti pastoviu dydžiu, nurodytą išraišką galima pertvarkyti.

$$K_b = K \cdot C(H_2O) = \frac{C(NH_4^+) \cdot C(OH^-)}{C(NH_3)}$$

Taip pertvarkyta pusiausvyros konstanta vadinama **bazės jonizacijos konstanta**.

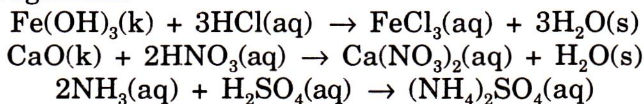
Bazinės prigimties medžiagos reaguoja su rūgštinės prigimties medžiagomis.

1. Metalų oksidai ir hidroksidai reaguoja su nemetalų rūgštiniais oksidais.



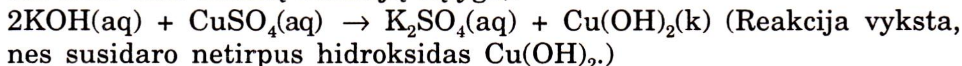
$$2KOH(aq) + SO_2(aq) \rightarrow K_2SO_3(aq) + H_2O(s)$$
$$CaO(k) + CO_2(d) \rightarrow CaCO_3(k)$$

2. Metalų oksidai, hidroksidai ir kitos bazinės prigimties medžiagos reaguoja su rūgštimis.

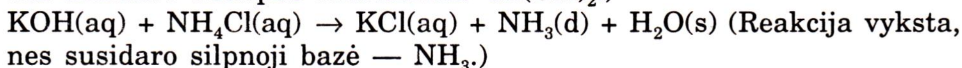


$$Fe(OH)_3(k) + 3HCl(aq) \rightarrow FeCl_3(aq) + 3H_2O(s)$$
$$CaO(k) + 2HNO_3(aq) \rightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + H_2O(s)$$
$$2NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$

3. Kai kada metalų hidroksidai gali reaguoti su druskomis (jeigu įvykdoma kuri nors mainų reakcijų sąlyga).



$2KOH(aq) + CuSO_4(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + Cu(OH)_2(k)$ (Reakcija vyksta, nes susidaro netirpus hidroksidas $Cu(OH)_2$.)



$KOH(aq) + NH_4Cl(aq) \rightarrow KCl(aq) + NH_3(d) + H_2O(s)$ (Reakcija vyksta, nes susidaro silpnoji bazė — NH_3.)

$Ca(OH)_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow CaCO_3(k) + 2NaOH(aq)$ (Reakcija vyksta, nes susidaro netirpi druska $CaCO_3$.)

4. Bazinės prigimties medžiagų tirpalai keičia indikatorių spalvą. Tirpios bazės lakmusą nudažo mėlyna spalva, fenolftaleiną — avietine, metiloranžinį — geltona.

Bazinės prigimties medžiagos yra skirstomos į:

a) tirpias stipriąsias bazes, kurios dar vadinamos šarmais (tai šarminių ir šarminių žemių metalų hidroksidai, pavyzdžiui, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$; pastarasis mažiau tirpus už kitus minėtus hidroksidus, bet jo tirpumo pakanka bazių savybėms pasireikšti, pavyzdžiui, jo tirpalai keičia indikatorių spalvą);

b) netirpias (vidutinio ir mažo aktyvumo metalų hidroksidai);

c) silpnąsias (kol kas žinome tik vieną pavyzdį — amoniaką NH_3).

Tirpios stipriosios bazės yra joniniai junginiai, t. y. dar iki tirpinimo jos yra sudarytos iš jonų. Pavyzdžiui, NaOH(k) yra sudarytas iš Na^+ ir OH^- jonų. Tirpinant vandens molekulės suardo šių junginių kristalines gardeles. Vyksta disociacija.

Jonų atsiradimo tirpaluose procesai vadinami **disociacija** arba **jonizacija**. Kartais šios dvi sąvokos vartojamos sinonimiškai. Norint tiksliau nurodyti, kaip jonai atsirado tirpale:

a) taikomas jonizacijos terminas, jeigu iš molekulių susidaro jonai arba iš vienų jonų susidaro kiti jonai;

b) taikomas disociacijos terminas, jeigu jonai egzistavo dar iki tirpinant medžiagą, t. y. jeigu tirpinamos joninės medžiagos (metalų hidroksidai ir druskos). Pastaruoju atveju jonai pereina iš kietos medžiagos į tirpalą.

Užduotys

1. Sudarykite lentelę, kurioje būtų nurodytos įvairių vadovėlyje minimų indikatorių spalvos rūgštiniuose ir baziniuose tirpaluose.
2. Parašykite po dvi metalų hidroksidų reakcijų su rūgštiniais oksidais, rūgštimis ir druskomis lygtis.
3. Parašykite šių reakcijų lygtis:

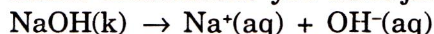


$Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaCl_2$.

7*. Uždavinių sprendimo pavyzdžiai

1 p a v y z d y s. Apskaičiuokite 0,01 M NaOH tirpalo vandenilio jonų rodiklį pH.

Sprendimas. NaOH yra tirpus stiprusis elektrolitas. Visas ištirpęs natrio hidroksidas yra disocijavęs į jonus.



$NaOH(k) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Disociacijos lygtis rodo, kad OH^- jonų susidaro tiek pat molių, kiek buvo ištirpinta NaOH. Todėl OH^- jonų koncentracija tirpale yra 0,01 mol/l. Žinome, kad bet kuriame vandeniniame tirpale vienu me-

tu yra ir $H^+(aq)$ ir $OH^-(aq)$ jonų, kurių koncentracijos sandauga lygi vandens joninei sandaugai:

$K_w = C(H^+) \cdot C(OH^-)$.

$$C(H^+) = \frac{K_w}{C(OH^-)} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{0{,}01} = 1{,}0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$pH = -\lg C(H^+) = -\lg 1{,}0 \cdot 10^{-12} = 12$

Atsakymas: tirpalo pH = 12.

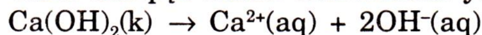
2 p a v y z d y s. Kalcio hidroksidas vandenyje tirpsta mažai. 25°C temperatūroje viename sočiojo[1] kalcio hidroksido tirpalo litre yra ištirpę 1,55 g $Ca(OH)_2$. Apskaičiuokite tokio tirpalo pH.

Sprendimas. 1 litre tirpalo yra ištirpę 1,55 g $Ca(OH)_2$. Tai sudaro:

$n = m/M$; $n(CaOH) = 1{,}55 \text{ g}/74 \text{ g/mol} = 0{,}0209 \text{ mol}$;

$C = 0{,}0209 \text{ mol}/1 \text{ l} = 0{,}0209 \text{ mol/l}$.

Visas ištirpęs kalcio hidroksidas yra disocijavęs į jonus.



$Ca(OH)_2(k) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

Disociacijos lygtis rodo, kad disocijavus 1 moliui kalcio hidroksido susidaro 2 moliai OH^- jonų, t. y. OH^- jonų yra dvigubai daugiau molių, nei ištirpo kalcio hidroksido.

$C(OH^-) = 2 \cdot 0{,}0209 \text{ mol/l} = 0{,}0418 \text{ mol/l}$

Norint apskaičiuoti pH, reikia žinoti H^+ jonų koncentraciją.

$$C(H^+) = \frac{K_w}{C(OH^-)} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{0{,}0418} = 2{,}39 \cdot 10^{-13} \text{mol/l}$$

$pH = -\lg C(H^+) = -\lg 2{,}39 \cdot 10^{-13} = 12{,}6$

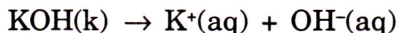
Atsakymas: sočiojo $Ca(OH)_2$ tirpalo vandenilio jonų rodiklis pH = 12,6.

3 p a v y z d y s. Kalio šarmo tirpalo pH yra 11. Apskaičiuokite, kiek molių KOH ištirpinta viename tokio tirpalo litre.

Sprendimas.

$C(H^+) = 10^{-pH} = 10^{-11}$.

$$C(OH^-) = \frac{K_w}{C(H^+)} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}0 \cdot 10} = 1{,}0 \cdot 10^{-3} = 0{,}001 \text{ mol/l}$$



$KOH(k) \rightarrow K^+(aq) + OH^-(aq)$

[1] Vandenyje gali ištirpti tik tam tikras kiekis medžiagos. Pavyzdžiui, 100 g 20°C temperatūros vandens gali ištirpti iki 35,9 g valgomosios druskos NaCl. Tirpalas, kuriame nebegali daugiau ištirpti tirpinio, vadinamas sočiuoju. Tirpalas, kuriame dar gali ištirpti papildomas kiekis tirpinio, vadinamas *nesočiuoju*. Kartais gali susidaryti *persotintieji tirpalai*, t. y. tokie, kuriuose tirpinio koncentracija yra didesnė, nei gali būti sočiajame tirpale. Persotintieji tirpalai yra nestabilūs, tirpinio perteklius pasišalina iš tirpalo.
Medžiagų tirpumas priklauso nuo temperatūros. Keliant temperatūrą, dauguma kietųjų medžiagų tirpsta labiau. Dujos, keliant temperatūrą, tirpsta mažiau.

KOH yra stiprioji bazė. Disociacijos lygtis rodo, kad tirpale esančių OH^- jonų kiekis moliais sutampa su ištirpusio KOH kiekiu. Vadinasi, viename nagrinėjamo tirpalo litre yra ištirpę 0,001 molio KOH.

Atsakymas: 0,001 molio KOH.

Užduotys

1. Apskaičiuokite H^+(aq) ir OH^-(aq) jonų molines koncentracijas 0,1 mol/l NaOH tirpale.
2. Jonų OH^-(aq) koncentracija tirpale yra $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Apskaičiuokite H^+(aq) jonų koncentraciją tame tirpale.
3. Apskaičiuokite nurodytų tirpalų vandenilio jonų rodiklius, jeigu žinoma, kad:
   a) OH^-(aq) jonų koncentracija yra $1{,}0 \cdot 10^{-2}$;
   b) H^+(aq) jonų koncentracija yra $1{,}0 \cdot 10^{-2}$;
   c) OH^-(aq) jonų koncentracija yra $1{,}0 \cdot 10^{-4}$.
4. Apskaičiuokite H^+(aq) ir OH^-(aq) jonų koncentracijas tirpaluose, kurių vandenilio jonų rodiklis yra:
   a) pH = 4; c) pH = 10;
   b) pH = 8; d) pH = 12.

8*. pH skaičiavimas silpnųjų elektrolitų tirpaluose

Silpnosios rūgštys ir bazės vandeniniuose tirpaluose jonizuojasi silpnai. Jų tirpaluose dominuoja nejonizuotos rūgštys ir bazės. Rūgšties ar bazės stiprumas nustatomas jonizacijos konstanta. Rūgštis ar bazė yra tuo silpnesnė, kuo mažesnė atitinkama jonizacijos konstanta. Panagrinėsime, kaip apskaičiuoti H^+(aq) arba OH^-(aq) jonų koncentracijas (tuo pačiu atitinkamų tirpalų pH silpnųjų rūgščių arba bazių tirpaluose. Tokio tipo uždaviniai sprendžiami taikant konstantas K_r ir K_b.

P a v y z d y s. Acto rūgšties koncentracija tirpale yra 0,01 mol/l. Apskaičiuokite vandenilio jonų rodiklį pH šiam tirpalui. Acto rūgšties jonizacijos konstanta $K_r = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Sprendimas.

$CH_3COOH(aq) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$

Pusiausvirąsias visų reakcijos lygtyje nurodytų dalelių koncentracijas sieja rūgštingumo konstanta.



$$K_r = \frac{C(CH_3COO^-) \cdot C(H^+)}{C(CH_3COOH)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Pasižymėkime, kad dėl rūgšties jonizacijos susidarė x mol/l H^+ jonų. Pradinė CH_3COOH koncentracija (iki jonizacijos) buvo 0,01 mol/l. Sudarykime lentelę pusiausvirosioms koncentracijoms apskaičiuoti.

Duomenys \ Reakcijos lygtis	$CH_3COOH \rightleftarrows$	CH_3COO^- +	H^+
Pradinės koncentracijos, mol/l	0,01	0	0
Sureagavo, mol/l	**$-x$**		
Pasigamino, mol/l		**$+x$**	**$+x$**
Galutinės (pusiausvirosios) koncentracijos, mol/l	**$0,01 - x$**	**x**	**x**

$$K_r = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Gavome kvadratinę lygtį. Šią lygtį dar galima supaprastinti. Silpnosios rūgštys menkai jonizuojasi. Nusistovėjus pusiausvyrai, tirpale dominuoja rūgšties molekulės. Todėl galime tikėtis, kad dydis x yra daug kartų mažesnis už pradinę acto rūgšties koncentraciją.

Jeigu $x \ll C$(pradinę), tai C(pradinė) – $x \approx C$(pradinei).

Mūsų atveju $0,01 - x \approx 0,01$.

Todėl

$$\frac{x \cdot x}{0,01 - x} \approx \frac{x^2}{0,01} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Suprastintą lygtį spręsti yra daug lengviau.

$x^2 \approx 0,01 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}$

$x \approx 4,2 \cdot 10^{-4}$

$C(H^+) \approx 4,2 \cdot 10^{-4}$

$pH = -\lg C(H^+) \approx -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} \approx 3,4$

Taip suprastinti, kaip darėme spręsdami šį uždavinį, galima, jeigu pradinė silpnosios rūgšties (ar bazės) koncentracija yra bent 100 kartų didesnė už konstantą K_r arba K_b. Išspręskite tą patį uždavinį neprastinę ir įsitikinsite, kad rezultatas labai menkai skiriasi.

Užduotis

Apskaičiuokite vandenilio jonų rodiklį pH šiuose tirpaluose:

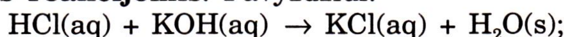
a) 0,01 mol/l skruzdžių rūgšties HCOOH ($K_r = 1,8 \cdot 10^{-4}$);

b) 0,025 mol/l skruzdžių rūgšties;

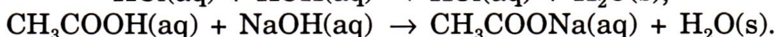
c) 0,1 mol/l vandenilio fluorido HF ($K_r = 6,6 \cdot 10^{-4}$).

9. Druskų bazinės savybės

Mes išnagrinėjome dvi labai svarbias cheminių junginių klases: rūgštis ir bazes. Pastebėjome, kad rūgštys ir bazės yra dvi priešingybės, linkusios reaguoti viena su kita. Tarp jų vykstančios cheminės reakcijos vadinamos **neutralizacijos reakcijomis**. Pavyzdžiui:

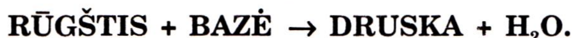


$$HCl(aq) + KOH(aq) \rightarrow KCl(aq) + H_2O(s);$$



$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(s).$$

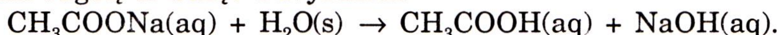
Bendras neutralizacijos reakcijų pavidalas yra toks:



RŪGŠTIS + BAZĖ → DRUSKA + H_2O.

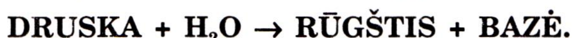
Neutralizacijos reakcijos priskiriamos mainų reakcijoms, nes joms vykstant įvykdoma viena mainų reakcijų sąlyga — susidaro silpnasis elektrolitas (vanduo).

Daugelis cheminių reakcijų yra grįžtamosios. Įdomu, ar neutralizacijos reakcijos yra grįžtamosios, t. y. ar gali druska reaguoti su vandeniu, sudarydama rūgštį ir bazę? Pavyzdžiui:



$$CH_3COONa(aq) + H_2O(s) \rightarrow CH_3COOH(aq) + NaOH(aq).$$

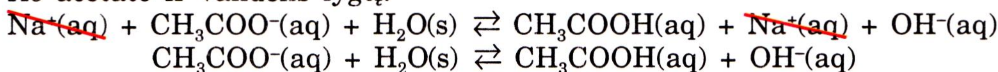
Vertinant pagal mainų reakcijų kriterijus, tokia reakcija yra galima, nes tarp prognozuojamų produktų yra vienas silpnasis elektrolitas — acto rūgštis $CH_3COOH(aq)$. Bendras tokių reakcijų pavidalas yra:



DRUSKA + H_2O → RŪGŠTIS + BAZĖ.

(Palyginkite su anksčiau parašytu neutralizacijos reakcijų bendru pavidalu.)

Kaip įrodyti, kad tokia reakcija tikrai vyksta? Sudarykime joninę natrio acetato ir vandens lygtį.



$$Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq) + H_2O(s) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(s) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Įsigilinkime, ką vaizduoja pastaroji lygtis. Acetato jonai, sąveikaudami su vandens molekulėmis, sudaro silpnosios rūgšties molekules ir $OH^-(aq)$ jonus. Kad tirpale yra hidroksido jonų, galima įrodyti indikatoriumi fenolftaleinu. Į 1 mol/l natrio acetato tirpalą įlašinkite kelis lašus fenolftaleino. Tirpalas nusidažys švelnia avietine spalva[1], o tai patvirtina mūsų prielaidą, kad natrio acetato tirpale turi susidaryti hidroksido jonai. Jonų OH^- susidarymas tirpale yra bazės požymis. Reiškiniai, dėl kurių druskų tirpalai būna baziniai arba rūgštieji, vadinami bendru **druskų hidrolizės** vardu.

Natrio acetato tirpalas nėra vienintelis druskų hidrolizės pavyzdys. Į mėgintuvėlį įpilkite gryno vandens ir įlašinkite kelis fenolftaleino lašus. Gausite bespalvį tirpalą. Po to įdėkite žiupsnelį kalcinuotosios sodos Na_2CO_3 arba geriamosios sodos $NaHCO_3$. Pradėjus tirpti sodai, tirpalas nusidažys avietine spalva. Vadinasi, druskos Na_2CO_3 ir $NaHCO_3$ tirpdamos hidrolizuojasi. Ką bendro turi trys minėtos druskos (CH_3COONa, $NaHCO_3$ ir Na_2CO_3)? Visose jose yra silpnosios rūgšties anijonas. Todėl apibendrindami galime teigti, kad visos druskos, kuriose yra silpnųjų rūgščių anijonų, gali hidrolizuotis.

1 p a v y z d y s. Hipochlorito rūgštis $HClO$ yra silpnoji. Parašykite natrio hipochlorito $NaClO$ hidrolizės lygtis.

Sprendimas. Jeigu hipochlorito rūgštis yra silpnoji, tai jos druskos hidrolizuojasi. Pabandykime pirmiausia parašyti joninę lygtį, o tik

[1] Kuo mažesnės koncentracijos natrio acetato tirpalus imsime, tuo blyškesnė bus fenolftaleino spalva.

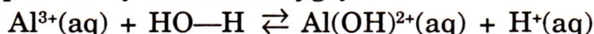
Susidarius ryšiui tarp deguonies ir aliuminio, pakinta kitų ryšių charakteristikos. Taip prijungtos vandens molekulės lengviau jonizuojasi atiduodamos H^+ jonus tirpalui. Tirpalas tampa rūgštusis.

Vykstančius pakitimus galima užrašyti tokia lygtimi.



$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(\mathbf{OH})]^{2+} + H_3O^+$$

Tai išsamu, bet atrodo labai sudėtinga. Mes iki šiol laikėmės taisyklės nevaizduoti detalios hidratuotų jonų sandaros, o pasitenkindavome nuoroda aq. Pritaikę tą patį principą ką tik išnagrinėtam pavyzdžiui, gausime gerokai paprastesnę hidrolizės lygtį.



$$Al^{3+}(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq)$$

Taip užrašyta reakcija aiškiai rodo, jog tirpalas rūgštusis. Galime sudaryti bendrąją aliuminio chlorido hidrolizės lygtį. Tam prie abiejų joninės lygties pusių pridėkime po tris Cl^- jonus.



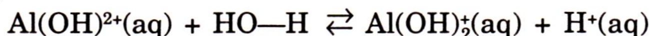
$$Al^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$



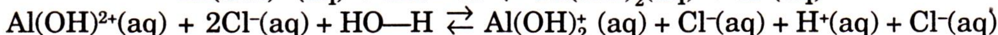
$$AlCl_3 + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)Cl_2(aq) + HCl(aq)$$

Čia pavaizdavome tik *I* aliuminio chlorido hidrolizės *pakopą*. Gali vykti ir tolesnės hidrolizės pakopos, kurios užrašomos taip.

II pakopa



$$Al(OH)^{2+}(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)_2^+(aq) + H^+(aq)$$

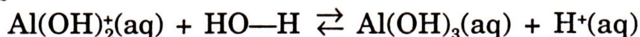


$$Al(OH)^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)_2^+(aq) + Cl^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

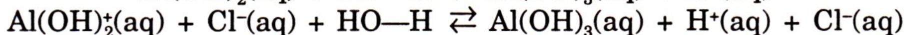


$$Al(OH)Cl_2(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)_2Cl(aq) + HCl(aq)$$

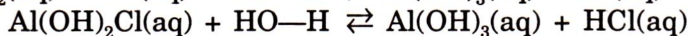
III pakopa



$$Al(OH)_2^+(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)_3(aq) + H^+(aq)$$



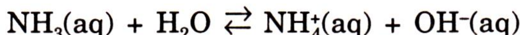
$$Al(OH)_2^+(aq) + Cl^-(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)_3(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$



$$Al(OH)_2Cl(aq) + HO{-}H \rightleftarrows Al(OH)_3(aq) + HCl(aq)$$

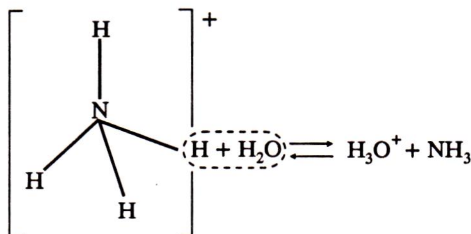
Kuo metalo katijono krūvis didesnis, tuo labiau vyksta hidrolizės reakcijos. Aktyviausi hidrolizės reakcijose — krūvį +3 turintys metalų jonai (Fe^{3+}, Bi^{3+}, Co^{3+}).

Atskirai derėtų aptarti amonio joną NH_4^+. Iš pradžių prisiminkime, kad amoniakas NH_3 yra silpnasis elektrolitas, kuris tirpinamas vandenyje jonizuojasi.

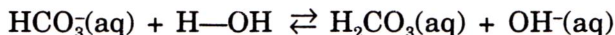


$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Hidrolizuojantis amonio druskoms (pavyzdžiui, amonio chloridui) amonio jonas, kaip ir hidratuoti metalų katijonai, atiduoda H^+ jonus tirpalui, tuo parūgštindamas jį.

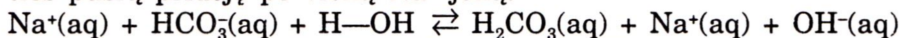


Pirmosios pakopos produktas (HCO_3^- jonai) gali dalyvauti antrojoje hidrolizės pakopoje.



$$HCO_3^-(aq) + H—OH \rightleftarrows H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

Bendrąją antrosios pakopos lygtį galėsime sudaryti prie abiejų lygties pusių pridėję po vieną Na^+ joną.



$$Na^+(aq) + HCO_3^-(aq) + H—OH \rightleftarrows H_2CO_3(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq)$$



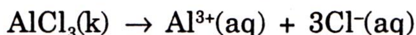
$$NaHCO_3(aq) + H—OH \rightleftarrows H_2CO_3(aq) + NaOH(aq)$$

Užduotys

1. Sudarykite natrio chlorito $NaClO_2$ hidrolizės reakcijos lygtį.
2. $NaHCO_3$ druska hidrolizuojasi viena pakopa. Pasinaudodami išnagrinėtu Na_2CO_3 hidrolizės atveju, sudarykite $NaHCO_3$ hidrolizės lygtį.
3. $H_2S(aq)$ yra labai silpna rūgštis. Druska Na_2S hidrolizuojasi dviem pakopomis. Naudodamiesi tekste nagrinėtais pavyzdžiais, sudarykite Na_2S hidrolizės lygtis.

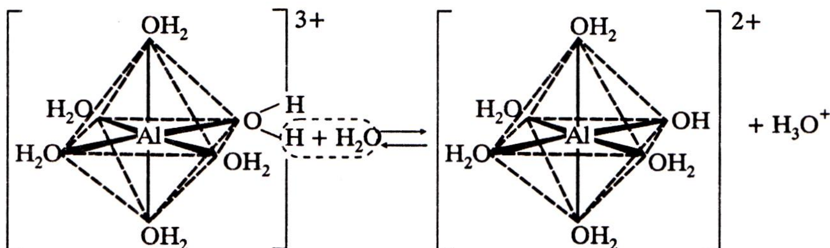
10. Katijonų rūgštinės savybės

Ankstesniame poskyryje nagrinėjome tik tokias druskas, kurių tirpalai yra baziniai. Tai silpnųjų rūgščių druskos, kurių anijonai gali prisijungti iš vandens H^+ jonus, tuo padidindami OH^- jonų koncentraciją tirpale. Bet druskų hidrolizės procesuose gali dalyvauti ir katijonai. Paprastai tai būna mažiau aktyvių metalų katijonai ir NH_4^+ jonai. Druskų tirpalai, kaip NH_4Cl, $AlCl_3$, $FeCl_3$ ir kt., dėl tirpale vykstančių procesų yra rūgštieji. Hidrolizuojantis šioms druskoms, susidaro sudėtingi junginiai (dažnai vadinami kompleksiniais). Pavyzdžiui, disocijuojant aliuminio chloridui, susidaro hidratuoti aliuminio jonai $Al^{3+}(aq)$.



$$AlCl_3(k) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$$

Iš tikrųjų $Al^{3+}(aq)$ yra sudėtingas kompleksinis[1] jonas $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Dalyvaujant aliuminio jono laisvoms orbitalėms ir deguonies atomų laisvosioms elektronų poroms, koordinaciniu būdu tarp Al^{3+} ir H_2O molekulių susidaro kovalentiniai ryšiai.



[1] Kompleksiniais vadinami sudėtingi jonai, susidarantys jungiantis keliems paprastesniems jonams arba jungiantis jonams su molekulėmis. Šiuo atveju Al^{3+} jonai yra susijungę su H_2O molekulėmis.

11. 733

12. Druskų hidrolizės apibendrinimas

Visi aptarti druskų hidrolizės atvejai apibendrinti 26 lentelėje.

26 lentelė

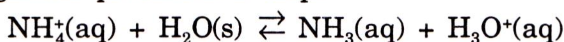
Druskų hidrolizės atvejai

Katijonas	Anijonas	Pavyzdžiai ir pastabos
IA ir IIA grupių metalų (išskyrus Be)	Stipriosios rūgšties	NaCl, KNO_3, $BaCl_2$ Nesihidrolizuoja, tirpalų pH = 7
	Silpnosios rūgšties	Na_2CO_3, K_2S, $Ca(CH_3COO)_2$ Su vandeniu sąveikauja anijonas. $CH_3COO^-(aq) + H—OH(s) \rightleftarrows CH_3COHO(aq) + OH^-(aq)$, tirpalų pH > 7
Kitų metalų ir NH_4^+	Stipriosios rūgšties	$Fe(NO)_3$, $AlCl_3$, $CoSO_4$, $Co_2(SO_4)_3$ Su vandeniu sąveikauja katijonas. $Cu^{2+}(aq) + HO—H(s) \rightleftarrows Cu(OH)^+(aq) + H^+(aq)$, tirpalų pH < 7
	Silpnosios rūgšties	CH_3COONH_4, Al_2S_3 Su vandeniu sąveikauja ir katijonas, ir anijonas. Galimi atvejai, kai druska hidrolizuojasi negrįžtamai (tokios druskos tirpumo lentelėje pažymėtos raide „r“). Tirpalai beveik neutralūs (pH ≈ 7) $Al_2S_3(k) + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3(k) + 3H_2S(d)$

Užduotys

1. Suskirstykite nurodytų druskų formules į du stulpelius. Į vieną stulpelį parašykite formules tų druskų, kurių tirpalai rūgštiniai, o į kitą, kurių tirpalai yra baziniai: CH_3COOK; K_2SO_3; $Fe(NO_3)_3$; KNO_2; NH_4I; NH_4NO_3; C_6H_5COOK; $Al(NO_3)_3$.
2. Išrinkite, kurios druskos hidrolizuojasi. Parašykite jonines hidrolizės reakcijas ir nurodykite, koks bus tirpalas: bazinis, neutralus ar rūgštinis. KBr; NH_4Br; $Hg(NO_3)_2$; Al_2S_3; $FeCl_3$; $CuCl_2$; K_2CO_3; $KHCO_3$; K_2SO_3.
3. Aminai, kaip ir amoniakas, sudaro katijonus, kurie dalyvauja hidrolizės reakcijose. Bazinis, rūgštinis ar neutralus yra metilamonio nitrato $(CH_3)NH_3NO_3$ tirpalas? Pagrįskite savo išvadą jonine lygtimi.

Lygtimi tai galima pavaizduoti taip:



$$NH_4^+(aq) + H_2O(s) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

arba supaprastintai:



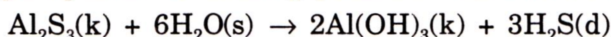
$$NH_4^+(aq) \rightleftarrows NH_3(aq) + H^+(aq).$$

Užduotis

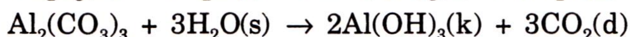
Labiausiai hidrolizuojasi druskos, kuriose yra metalų jonų, turinčių didelį krūvį. Pavyzdžiui, $FeCl_3$, $CoCl_3$, $BiCl_3$. Parašykite šių druskų supaprastintas hidrolizės lygtis.

11. Negrįžtamoji hidrolizė

Iki šiol nagrinėjome tik tokius atvejus, kai druskų hidrolizės procesuose dalyvauja arba katijonas, arba anijonas. Bet hidrolizės procesuose gali dalyvauti ir abu jonai. Tuomet tirpalas išlieka beveik neutralus (tirpalas gali tapti arba silpnai baziniu arba silpnai rūgštiniu). Stipriausiai hidrolizuojasi druskos, sudarytos iš Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} ir S^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-} jonų. Tirpumo lentelėse prie druskų Al_2S_3, $Al_2(SO_3)_3$, $Al_2(CO_3)_3$ ir pan. būna nurodyta, kad tokios druskos nesusidaro arba jas suardo vanduo. Šios druskos nestabilios dėl labai stiprios abiejų jonų hidrolizės. Tuomet įvyksta negrįžtamoji druskų hidrolizė, kurią galima užrašyti viena lygtimi, neskaidant į jokias pakopas ir nerašant grįžtamumo ženklo. Pavyzdžiui:

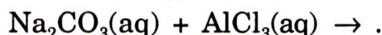


$$Al_2S_3(k) + 6H_2O(s) \rightarrow 2Al(OH)_3(k) + 3H_2S(d)$$



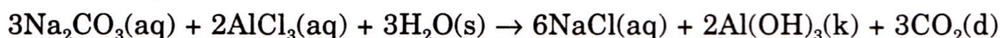
$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O(s) \rightarrow 2Al(OH)_3(k) + 3CO_2(d)$$

(CO_2 yra hidrolizuojantis susidarančios anglies rūgšties H_2CO_3 skilimo produktas). Tokias negrįžtamosios hidrolizės reakcijas reikia turėti omenyje, rašant kai kurias druskų tirpalų mainų reakcijas, pavyzdžiui:



$$Na_2CO_3(aq) + AlCl_3(aq) \rightarrow .$$

Atsižvelgiant į mainų reakcijų savybes, turėtų susidaryti NaCl ir $Al_2(CO_3)_3$. Bet tikrindami produktų tirpumą pastebėsite, kad tirpumo lentelėje prie aliuminio karbonato pažymėta raidė „r“, o tai reiškia, kad mus dominanti druska jau susidarymo momentu negrįžtamai reaguoja su vandeniu (hidrolizuojasi). Todėl kairę lygties pusę teks papildyti H_2O formule, o dešinėje pusėje, vietoj $Al_2(CO_3)_3$, rašyti $Al(OH)_3(k)$ ir $CO_2(d)$, t. y. hidrolizės produktus.



$$3Na_2CO_3(aq) + 2AlCl_3(aq) + 3H_2O(s) \rightarrow 6NaCl(aq) + 2Al(OH)_3(k) + 3CO_2(d)$$

Užduotys

1. Parašykite Cr_2S_3 negrįžtamosios hidrolizės lygtį.
2. Parašykite $Fe_2(SO_3)_3$ negrįžtamosios hidrolizės lygtį.

12. Druskų hidrolizės apibendrinimas

Visi aptarti druskų hidrolizės atvejai apibendrinti 26 lentelėje.

26 lentelė

Druskų hidrolizės atvejai

Katijonas	Anijonas	Pavyzdžiai ir pastabos
IA ir IIA grupių metalų (išskyrus Be)	Stipriosios rūgšties	$NaCl$, KNO_3, $BaCl_2$ Nesihidrolizuoja, tirpalų pH = 7
	Silpnosios rūgšties	Na_2CO_3, K_2S, $Ca(CH_3COO)_2$ Su vandeniu sąveikauja anijonas. $CH_3COO^-(aq) + H—OH(s) \rightleftarrows CH_3COHO(aq) + OH^-(aq)$, tirpalų pH > 7
Kitų metalų ir NH_4^+	Stipriosios rūgšties	$Fe(NO)_3$, $AlCl_3$, $CoSO_4$, $Co_2(SO_4)_3$ Su vandeniu sąveikauja katijonas. $Cu^{2+}(aq) + HO—H(s) \rightleftarrows Cu(OH)^+(aq) + H^+(aq)$, tirpalų pH < 7
	Silpnosios rūgšties	CH_3COONH_4, Al_2S_3 Su vandeniu sąveikauja ir katijonas, ir anijonas. Galimi atvejai, kai druska hidrolizuojasi negrįžtamai (tokios druskos tirpumo lentelėje pažymėtos raide „r“). Tirpalai beveik neutralūs (pH ≈ 7) $Al_2S_3(k) + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3(k) + 3H_2S(d)$

Užduotys

1. Suskirstykite nurodytų druskų formules į du stulpelius. Į vieną stulpelį parašykite formules tų druskų, kurių tirpalai rūgštiniai, o į kitą, kurių tirpalai yra baziniai: CH_3COOK; K_2SO_3; $Fe(NO_3)_3$; KNO_2; NH_4I; NH_4NO_3; C_6H_5COOK; $Al(NO_3)_3$.
2. Išrinkite, kurios druskos hidrolizuojasi. Parašykite jonines hidrolizės reakcijas ir nurodykite, koks bus tirpalas: bazinis, neutralus ar rūgštinis. KBr; NH_4Br; $Hg(NO_3)_2$; Al_2S_3; $FeCl_3$; $CuCl_2$; K_2CO_3; $KHCO_3$; K_2SO_3.
3. Aminai, kaip ir amoniakas, sudaro katijonus, kurie dalyvauja hidrolizės reakcijose. Bazinis, rūgštinis ar neutralus yra metilamonio nitrato $(CH_3)NH_3NO_3$ tirpalas? Pagrįskite savo išvadą jonine lygtimi.

VIII. *d* ELEMENTAI

1. *d* elementų elektroninė sandara ir oksidacijos laipsniai

Nagrinėdami periodinius cheminių elementų savybių dėsningumus, praleidome dalį periodinės elementų lentelės. Tarp IIA ir IIIA grupių yra įsiterpusios dar 10 grupių, kurių elementai vadinami *d*, arba pereinamaisiais, elementais (57 pav.).

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt			

57 pav. *d* elementai

Svarbiausios *d* elementų savybės:

a) visi jie yra metalai; b) daugelis jų sudaro spalvotus junginius; c) daugumai jų būdingi keli oksidacijos laipsniai; d) dalis šių metalų pasižymi kataliziniu poveikiu.

Sudarydami cheminius ryšius, šie elementai gali panaudoti ne tik išorinio, bet ir priešpaskutinio sluoksnio *d* elektronus. Dėl elektroninės sandaros ypatumų *d* elementų junginiai labai įvairūs. 27 lentelėje nurodytos ketvirtojo periodo *d* elementų elektroninės konfigūracijos ir oksidacijos laipsniai. Būdingiausi oksidacijos laipsniai paryškinti. Simbolis [Ar] rodo giluminių sluoksnių elektronų konfigūraciją, sutampančią su argono elektronų konfigūracija.

27 lentelė

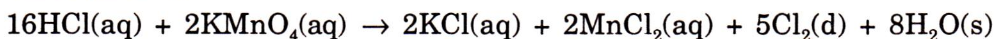
Ketvirtojo periodo *d* elementų elektronų konfigūracijos ir oksidacijos laipsniai

Elementas	**Elektronų konfigūracija**	**Galimi oksidacijos laipsniai** (paryškinti būdingiausi oksidacijos laipsniai)						
Sc	[Ar]$3d^1 4s^2$			**+3**				
Ti	[Ar]$3d^2 4s^2$		+2	+3	**+4**			
V	[Ar]$3d^3 4s^2$	+1	+2	**+3**	**+4**	**+5**		
Cr	[Ar]$3d^5 4s^1$	+1	+2	**+3**	+4	+5	**+6**	
Mn	[Ar]$3d^5 4s^2$	+1	**+2**	+3	**+4**	+5	+6	**+7**
Fe	[Ar]$3d^6 4s^2$		**+2**	**+3**	+4	+5	+6	
Co	[Ar]$3d^7 4s^2$		**+2**	**+3**	+4			
Ni	[Ar]$3d^8 4s^2$	+1	**+2**	+3	+4			
Cu	[Ar]$3d^{10} 4s^1$	+1	**+2**	+3				
Zn	[Ar]$3d^{10} 4s^2$		**+2**					

Kadangi to paties periodo *d* elementai vienas nuo kito skiriasi priešpaskutinio elektronų sluoksnio sandara (paskutiniame elektronų sluoksnyje beveik visi turi po 2 elektronus), tai jų atomų spinduliai, elektriniai neigiamumai ir jonizacijos energijos kinta gerokai lėčiau nei *s* ir *p* elementų. Atitinkamai metališkosios savybės silpnėja daug lėčiau nei *s* ir *p* elementų.

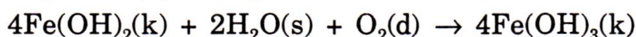
2. *d* elementų cheminių savybių bendra charakteristika

Cheminės *d* elementų savybės labai įvairios. Mes trumpai aptarsime tik svarbiausias iš jų. Junginiai, kuriuose *d* elementai turi didžiausius oksidacijos laipsnius, dažniausiai būna geri oksidatoriai. Labai stiprūs oksidatoriai yra kalio permanganatas $KMn^{+7}O_4$, kalio dichromatas $K_2Cr_2^{+6}O_7$. Pavyzdžiui, $KMnO_4$ oksiduojant druskos rūgštį, išsiskiria laisvasis chloras.


$$16HCl(aq) + 2KMnO_4(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + 2MnCl_2(aq) + 5Cl_2(d) + 8H_2O(s)$$

Junginiai, kurių *d* elementų oksidacijos laipsniai mažiausi, būna geri reduktoriai.

Pavyzdžiui, Fe^{2+} junginiai yra geri reduktoriai. Daugelis Fe^{2+} junginių, veikiami oro deguonies, yra nepatvarūs.

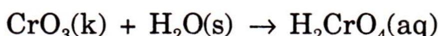

$$4Fe(OH)_2(k) + 2H_2O(s) + O_2(d) \rightarrow 4Fe(OH)_3(k)$$

Nemaža dalis junginių, kuriuose *d* elementai turi tarpinius oksidacijos laipsnius, gali dalyvauti oksidacijos-redukcijos reakcijose, kuriose *d* elementas yra ir oksidatorius, ir reduktorius vienu metu. Tokios reakcijos vadinamos **disproporcionavimo reakcijomis**. Kalio manganatas $K_2Mn^{+6}O_4$ yra stabilus tik stipriuose baziniuose tirpaluose. Neutraliuose tirpaluose jis disproporcionuoja.

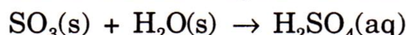

$$3K_2MnO_4(aq) + 2H_2O(s) \rightarrow 2KMnO_4(aq) + MnO_2(k) + 4KOH(aq)$$

Nuo oksidacijos laipsnio priklauso *d* elementų oksdidų rūgštinė-bazinė prigimtis. Oksidai, kurių *d* elemento oksidacijos laipsnis yra mažiausias, dažniausiai būna bazinės prigimties. Didėjant oksidacijos laipsniui, bazinės savybės silpnėja, o rūgštinės stiprėja. Susipažinkime su kai kuriais chromo junginiais. $Cr^{2+}O$ yra bazinis oksidas, $Cr_2^{+3}O_3$ — amfoterinis oksidas, o $Cr^{6+}O_3$ — rūgštinis oksidas.

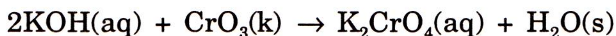
Siera yra VIA grupės elementas, chromas — VIB grupės elementas. Chromo, kaip ir sieros, didžiausias oksidacijos laipsnis yra +6. Oksidas CrO_3, reaguodamas su vandeniu, sudaro chromo rūgštį.


$$CrO_3(k) + H_2O(s) \rightarrow H_2CrO_4(aq)$$

(Prisiminkime, kad sieros oksidas SO_3 su vandeniu sudaro sieros rūgštį.)


$$SO_3(s) + H_2O(s) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

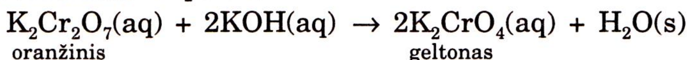
Chromo rūgštis yra stipri, bet nepatvari, egzistuoja tik tirpale. Jos druskos patvarios.



$$2KOH(aq) + CrO_3(k) \rightarrow K_2CrO_4(aq) + H_2O(s)$$

K_2CrO_4 vadinamas kalio chromatu.

Įdomu, kad chromo rūgštis gali sudaryti dviejų tipų druskas: chromatus ir dichromatus (K_2CrO_4 ir $K_2Cr_2O_7$). Chromatai yra stabilūs baziniuose ir neutraliuose tirpaluose, o dichromatai stabilūs rūgštiniuose tirpaluose. Pridėjus bazės į oranžinį dichromato tirpalą, susidaro geltonas chromato tirpalas. Kita vertus, rūgštinant geltoną chromato tirpalą, susidaro oranžinis dichromato tirpalas.

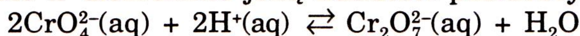


$$\underset{\text{oranžinis}}{K_2Cr_2O_7(aq)} + 2KOH(aq) \rightarrow \underset{\text{geltonas}}{2K_2CrO_4(aq)} + H_2O(s)$$



$$\underset{\text{geltonas}}{2K_2CrO_4(aq)} + H_2SO_4(aq) \rightarrow \underset{\text{oranžinis}}{K_2Cr_2O_7(aq)} + K_2SO_4(aq) + H_2O$$

Tarp chromato ir dichromato jonų nusistovi pusiausvyra.



$$2CrO_4^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O$$

Pagal Le Šateljė principą, didinant H^+ jonų koncentraciją tirpale, pusiausvyra slenkasi į dešinę (susidaro dichromato jonai). Pilant bazinį tirpalą, H^+ jonų koncentracija tirpale mažėja, pusiausvyra slenkasi į chromato jonų susidarymo pusę.

Užduotys

1. Minėjome, kad S^{+6} ir Cr^{+6} sudaro kai kuriuos panašius junginius. Be to, chromatai ir sulfatai panašiai tirpsta. Pavyzdžiui, $BaCrO_4$ ir $PbCrO_4$, kaip ir atitinkami sulfatai, netirpsta vandenyje. Apskaičiuokite, kiek gramų $PbCrO_4$ nuosėdų susidarys sumaišius 50 ml 0,100 mol/l K_2CrO_4 tirpalo su švino acetato tirpalo pertekliumi.
2. Kaitinamas kalio permanganatas skyla.

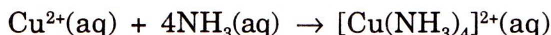
   $KMnO_4(k) \rightarrow K_2MnO_4(k) + MnO_2(k) + O_2(d)$

   Išlyginkite lygtį ir apskaičiuokite, kiek gramų kalio permanganato reikia suskaidyti, norint pagaminti 33,6 litro deguonies (n. s.).

3. Kompleksiniai junginiai

Atlikite bandymą. Į žydrą vario sulfato tirpalą įpilkite amoniako $NH_3(aq)$ tirpalo. (Amoniako tirpalas yra aštraus kvapo, todėl bandymą reikia atlikti traukos spintoje arba gerai vėdinamoje patalpoje.)

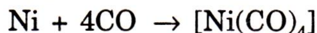
Amoniako turi būti perteklius, tad įpilkite jo daugiau. Gausite ryškiai mėlynos spalvos tirpalą. Spalvos pasikeitimas yra vienas iš cheminės reakcijos požymių. Kokia cheminė reakcija įvyko tarp vario sulfato ir amoniako tirpalų? Vario jonai su amoniako molekulėmis sudarė naują, sudėtingesnį joną.



$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

Azotas amoniako molekulėje turi laisvąją elektronų porą ($:NH_3$), vario jonas turi tuščių orbitalių. Tarp Cu^{2+} jonų ir NH_3 molekulių susidaro

kovalentiniai ryšiai (prisiminkite koordinacinio ryšio susidarymo būdą). Vario jonai bei amoniako molekulės susijungia ir sudaro sudėtingesnį joną, vadinamą kompleksiniu. Vario atomas vadinamas kompleksadariu, arba centriniu atomu. Prie jo prisijungusios NH_3 molekulės vadinamos ligandais. Tam tikromis sąlygomis nikelis gali prisijungti CO molekules.

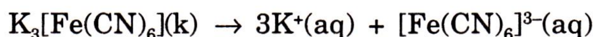


$$Ni + 4CO \rightarrow [Ni(CO)_4]$$

Čia nikelis yra kompleksadarys, o CO molekulės — ligandai. Kompleksadariu dažniausiai būna *d* elemento atomas. Ligandais būna: anijonai (F^-, Cl^-, OH^-, CN^-, NO_2^- ir kt.) ir kai kurios molekulės (pavyzdžiui, H_2O, NH_3, CO). Kompleksinių junginių formulėse kompleksadarys kartu su ligandais dažniausiai rašomas laužtiniuose skliaustuose.

Pavyzdžiui, $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ sudėtyje yra kompleksinių jonų $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Druskų pavidalo kompleksiniai junginiai, tirpdami vandenyje, disocijuoja.

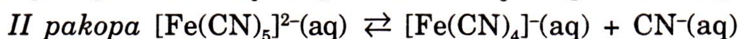


$$K_3[Fe(CN)_6](k) \rightarrow 3K^+(aq) + [Fe(CN)_6]^{3-}(aq)$$

Savo ruožtu kompleksinis jonas (tai, kas parašyta laužtiniuose skliaustuose) gali šiek tiek disocijuoti. Kompleksinių jonų disociacija yra grįžtamasis pakopinis procesas.



I pakopa $[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) \rightleftarrows [Fe(CN)_5]^{2-}(aq) + CN^-(aq)$



II pakopa $[Fe(CN)_5]^{2-}(aq) \rightleftarrows [Fe(CN)_4]^-(aq) + CN^-(aq)$

ir t. t.

Vieni kompleksiniai jonai yra labai patvarūs (menkai disocijuoja), kiti — patvarūs tik tam tikruose tirpaluose.

Užduotys

1. Dauguma kristalhidračių yra kompleksiniai junginiai. Pavyzdžiui, kristalhidratis $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ yra kompleksinis junginys, kurio formulė — $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.
   a) Kas šiame junginyje yra kompleksadarys, o kas — ligandai?
   b) Į kokius jonus disocijuoja tirpinamas chromo(III) chlorido kristalhidratis?
2. Vienu metu prie kompleksadario gali būti prisijungę keli skirtingi ligandai. Nurodykite, po kiek ir kokių ligandų yra prisijungę prie vieno platinos jono nurodytuose kompleksiniuose junginiuose. Parašykite, į kokius jonus disocijuos šie junginiai, tirpinami vandenyje:
   a) $[Pt(NH)_6]Cl_4$; b) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$; c) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; d) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$;
   e) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; f) $K[Pt(NH_3)Cl_5]$; g) $K_2[PtCl_6]$.
   (Kompleksinius jonus laikykite visiškai nedisocijuojančiais.)

Kai kurios rūgštys ir jų jonizacijos konstantos

Rūgštis	Jonizacijos konstanta
Perchlorato ($HClO_4$) r.	Labai didelė
Vandenilio jodido (HI) r.	Labai didelė
Vandenilio bromido (HBr) r.	Labai didelė
Vandenilio chlorido (HCl), arba druskos, r.	Labai didelė
Sieros (H_2SO_4), arba sulfato, r.	K_{r1} labai didelė
	$K_{r2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$
Azoto (HNO_3), arba nitrato, r.	Labai didelė
Sulfito (H_2SO_3) r.	$K_{r1} = 1,7 \cdot 10^{-2}$
	$K_{r2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Chlorito ($HClO_2$) r.	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Fosforo (H_3PO_4), arba ortofosfato, r.	$K_{r1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$
	$K_{r2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$
	$K_{r3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$
Nitrito (HNO_2) r.	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Vandenilio fluorido (HF) r.	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Skruzdžių, arba metano (HCOOH), r.	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Acto (CH_3COOH), arba etano, r.	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Anglies (H_2CO_3), arba karbonato, r.	$K_{r1} = 4,4 \cdot 10^{-7}$
	$K_{r2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
Vandenilio sulfido (H_2S) r.	$K_{r1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$
	$K_{r2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$
Hipochlorito (HClO) r.	$2,9 \cdot 10^{-8}$

I skyrius

1.1. **a)** g, kg ir t. t.;
b) g/mol, kg/mol, kg/kmol;
c) be matavimo vienetų.

1.2. 0,80 g.

1.3. 1,12 l.

1.4. 0,35 mol; 11,9 g.

2.1. 1,550 g/cm³; 2,540 g/cm³; 3,590 g/cm³.

2.2. V_m(Ca) = 25,8 cm³/mol;
V_m(Sr) = 34,6 cm³/mol;
V_m(Ba) = 38,2 cm³/mol.
Metalų moliniai tūriai nesutampa.

2.3. $V_m(H_2)$ = 22,39 l/mol ≈ 22,4 l/mol;
$V_m(O_2)$ = 22,37 l/mol ≈ 22,4 l/mol;
$V_m(N_2)$ = 22,4 l/mol.
Dujų moliniai tūriai sutampa.

2.4. Po $2{,}7 \cdot 10^{22}$ molekulių.

3.1. 0,303 l.

3.2. 0,00625 mol NaCl.

3.3. 1,72 mol/l.

4.1. **a)** 1 mol K ir 1 mol Cl;
b) 2 mol K, 1 mol P ir 4 mol O;
c) 3 mol K, 1 mol P ir 4 mol O.

4.2. 0,50 mol KNO_3.

5.1. 3 g H_2O_2 ir 97 g H_2O.

5.2. 20 g.

5.3. Tirpalas — tai vienalytis (homogeninis) mišinys.

5.4. 35%; 46,7%.

6.1. **a)** 120 ml HCl tirpalo;
b) 0,030 mol NaCl;
c) 1,75 NaCl.

6.2. 0,00375 mol, 0,874 g.

6.3. 14,4 g.

6.4. 44,8 l.

Papildomos I skyriaus užduotys

1. **a)** 88,9 g;
b) 0,247 g;
c) 0,233 g;
d) 1,98 g.

2. **a)** 54,9 l;
b) 56 l;
c) 54,3 cm³;
d) 142 cm³;
e) 1120 l.

3. c atveju.

4. 900 kg Cu ir 100 kg Sn.

II skyrius

1.1. **a)** su 2 teiginiu;
b) 8 g.

1.2. Su 3 teiginiu.

2.1. **a)** 12 e ir 12 p;
b) 10 e ir 12 p;
c) 17 e ir 17 p;
d) 18 e ir 17 p.

2.2. **a)** 6;
b) 6 mol;
c) 0,75 mol.

2.3. $6{,}5 \cdot 10^{23}$.

3.1. ^{24}Al (13 p ir 11 n); ^{25}Al (13 p ir 12 n); ^{26}Al (13 p ir 13 n); ^{28}Al (13 p ir 15 n); ^{29}Al (13 p ir 16 n); ^{30}Al (13 p ir 17 n).

3.2. **a)** Taip;
b) ne.

4.1. $1{,}08 \cdot 10^{-22}$ g.

4.2. $8{,}85 \cdot 10^{21}$;
a) $4{,}42 \cdot 10^{21}$;
b) $2{,}21 \cdot 10^{21}$.

4.3. $1{,}8 \cdot 10^{20}$.

5.1. **a)** 2*s*: antrojo (n = 2) elektronų sluoksnio *s* orbitalė;
b) 2*p*: antrojo (n = 2) elektronų sluoksnio *p* orbitalė;
c) 3*d*: trečiojo (n = 3) elektronų sluoksnio *d* orbitalė.
5.2. 2*s*.
5.3. **a)** 2*p*;
b) 3*d*.
5.4. **a)** P;
b) Al;
c) F;
d) Be.
5.5 F^-; Na^+; Ne.

6.1. **a)** 6;
b) 6;
c) 1;
d) 3;
e) 4.
6.2. $1s^22s^22p^63s^23p^5$.

8.1. Kuo didesnis teigiamojo jono krūvis, tuo sunkiau iš jo atimti elektroną. Lengviausiai elektroną galima atimti iš neutralaus atomo (ΔE_1 mažiausia iš visų jonizacijos energijų).

10.1. b, c ir e.
10.2. Visos atominės dalelės turi po 10 elektronų.

11.1. $CaCl_2$(k); NaCl(k); $CaSO_4$(k); KF(k); BaO(k).
11.2. **a)** KCl;
b) K_2O;
c) Li_2SO_4.

13.1. $NaNO_2$.
13.2. C_2H_6O.

14.1. Vienodi.
14.2. Su trimis.

16.1. Tarp alkoholių molekulių susidaro vandeniliniai ryšiai.
16.2. Alkoholių molekulės gali sudaryti vandenilinius ryšius su vandens molekulėmis.

17.2. Elektros srovę metalo kristale perneša judrūs elektronai, vadinami laisvaisiais. Druskų kristaluose laisvųjų elektronų nėra, o jonai negali laisvai judėti. Ištirpinus arba išlydžius druską, kristalas suyra, jonai gali laisvai judėti ir pernešti elektros srovę.

18.1. Rūgštiniai oksidai: CO_2, SO_3, N_2O_5, Cl_2O_7. Baziniai oksidai: Rb_2O, BaO. Amfoteriniai oksidai: Ga_2O_3, PbO_2. Indiferentiniai oksidai: CO, NO.
18.2. Oksidai: CaO, CO_2. Metalų hidroksidai: $Ca(OH)_2$, KOH. Druskos: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaBr_2$, Na_2CO_3, $KClO_4$. Rūgštys: H_2CO_3.
18.3. $KOH(k) \rightarrow K^+(aq) + OH^-(aq)$;
$Na_2CO_3(k) \rightarrow 2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$;
$HClO_4(aq) \rightarrow H^+(aq) + ClO_4^-(aq)$.

27.2. Abiem atvejais po 4,2 litrus.

III skyrius

2.1. **a)** 1,12 g;
b) 0,59 g;
c) 2,36 g;
d) padidėjo 0,53 g.
2.2. 0,72 g Zn; 1,77%.

4.2. 0,05 mol.
4.6. 622 m^3.
4.8. 0,56 l.

9.2. 680 g.

10.1. 96 480 C.
10.2. 12 060 C.
10.3. 9 650 C.
10.4. 2,98 g, 1,04 l.
10.5. 1,5 g.

IV skyrius

1.1. Po 0,68 mol/l; 0,00272 mol/(l · s).

1.2. Po 1 s: 2,348 mol/l; 0,326 mol/l; 0,652 mol/l; 0,326 mol/(l · s).
Po 2 s: 2,052 mol/l; 0,474 mol/l; 0,948 mol/l; 0,148 mol/(l · s).

3b.2. **a)** 2 kartus pagreitės;
b) 2 kartus sulėtės;
c) 4 kartus pagreitės;
d) nepakis.

3c.1. 1,09 mol/(l · s)

3c.2. Pagreitės 6,25 kartus.

3c.3. Sumažės 8 kartus.

V skyrius

2.1. **a)** 691,5 kJ;
b) 16,13 kJ;
c) $1{,}383 \cdot 10^{5}$ kJ.

3. **a)** +50,0 kJ;
b) +100,0 kJ;
c) +25,0 kJ.

VI skyrius

4.1. $2{,}1 \cdot 10^{-5}$.

4.2. 0,2.

4.3. 0,5; 0,5; 1,5; 1,5.

7.1. **a)** 181,5 kg;
b) 302,6 kg; 259,5 kg.

7.2. 164,7 kg.

VII skyrius

1.1. **a)** $1{,}0 \cdot 10^{-9}$;
b) $4{,}0 \cdot 10^{-11}$; $1{,}38 \cdot 10^{-3}$.

1.2. $2 \cdot 10^{-7}$.

3.1. 1,82.

3.2. 0,00316 mol/l.

4.2. $3{,}98 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

4.3. Nuo $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ iki $1{,}0 \cdot 10^{-3}$.

6.1. $1{,}0 \cdot 10^{-13}$ mol/l ir 0,1 mol/l.

6.2. $4 \cdot 10^{-11}$.

6.3. **a)** 12;
b) 2;
c) 10.

6.4. **a)** $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ ir $1{,}0 \cdot 10^{-10}$;
b) $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ ir $1{,}0 \cdot 10^{-6}$;
c) $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ ir $1{,}0 \cdot 10^{-4}$;
d) $1{,}0 \cdot 10^{-12}$ ir $1{,}0 \cdot 10^{-2}$.

7.8. **a)** 2,87;
b) 2,67;
c) 2,09.

DALYKINĖ RODYKLĖ



Cheminės reakcijos lydi žmogų kiekviename žingsnyje, jos vyksta aplink mus ir net mumyse.
Kuo labiau išsivysčiusi visuomenė, tuo daugiau ji suvartoja įvairiausių sintetinių medžiagų, todėl stipriau priklauso nuo chemijos raidos lygio.
Tradiciškai chemija yra skirstoma į fizikinę, organinę, neorganinę, analizinę ir biochemiją. Nors kiekviena chemijos šaka turi tik jai būdingų klausimų grupę, patys svarbiausi dėsniai yra vienodai aktualūs bet kuriai iš jų. Suprasti šiuos dėsnius svarbu ne vien specialistams, bet ir kiekvienam išsilavinusiam žmogui.
Bendrosios chemijos vadovėlyje rasite tai, kas turėtų praversti jums nepriklausomai nuo to, kokią specialybę ir kokį tolesnį gyvenimo kelią pasirinksite baigę mokyklą. Sėkmės jums nelengvame pažinimo kelyje.

Autorius

ISBN 4-530-02504-6